



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Química e Ingeniería Química

Escuela Profesional de Química

Ensamblaje y estudio del diseño, construcción y caracterización de microsensores voltamperométricos integrados para análisis simultáneo de gases y material particulado contaminantes del aire. (Para su aplicación en una estación de medición a tiempo real)

TESIS

Para optar el Título Profesional de Químico

AUTOR

Julio Anghelo RAMIREZ CORIPUNA

ASESOR

Jesús Américo CJUNO HUANCA

Lima, Perú

2017



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>


Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Ramirez, J. (2017). *Ensamblaje y estudio del diseño, construcción y caracterización de microsensores voltamperométricos integrados para análisis simultáneo de gases y material particulado contaminantes del aire. (Para su aplicación en una estación de medición a tiempo real)*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

1606

96.


UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA ✓

Central: 619 7000 anexos 1230 Telefax: 1209, 1218
Ciudad Universitaria - Calle Germán Amezaga 375 - Lima 1

"Año del Buen Servicio al Ciudadano"

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA ✓

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

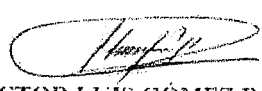
Los suscritos miembros del Jurado, nombrados por la Dirección de la Escuela Profesional de Química, bajo la Presidencia del **Mg. HÉCTOR LUIS GÓMEZ RAMÍREZ** (Presidente); la **Quím. ELVIRA BECERRA VÁSQUEZ** (Miembro) y el **Dr. JESÚS AMÉRICO CUNO HUANCA** (Asesor), habiéndose revisado la **TESIS** titulada **"ENSAMBLAJE Y ESTUDIO DEL DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MICROSENSORES VOLTAMPEROMÉTRICOS INTEGRADOS PARA ANÁLISIS SIMULTÁNEO DE GASES Y MATERIAL PARTICULADO CONTAMINANTES DEL AIRE (PARA SU APLICACIÓN EN UNA ESTACIÓN DE MEDICIÓN A TIEMPO REAL)"**, después de **SUSTENTADA Y APROBADA** la **TESIS** elaborada por el Bachiller en Química: **RAMÍREZ CORIPUNA, Julio Anghelo**, para optar el **TÍTULO PROFESIONAL de QUÍMICO**, acordaron calificarlo con la **NOTA** de:


DIECINUEVE

(LETRA)

19
(NÚMERO)

Ciudad Universitaria, 16 de Junio del 2017. ✓


Mg. HÉCTOR LUIS GÓMEZ RAMÍREZ
PRESIDENTE


Quím. ELVIRA BECERRA VÁSQUEZ
MIEMBRO


Dr. JESÚS AMÉRICO CUNO HUANCA
ASESOR


Dr. JULIO CÉSAR SANTIAGO CONTRERAS
DIRECTOR DE LA E.P. DE QUÍMICA



Dedico este trabajo a mis padres y a toda mi familia, que constituyen el pilar de mi vida.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por ser mi guía cada día y por haber permitido que viva tantas experiencias que enriquecen mi vida personal así como mi vida profesional y por brindarme una vida llena de aprendizajes.

De igual manera agradezco a mis señores padres Julio Ramirez Altamirano y Luz Coripuna de Ramirez por todo el amor, enseñanzas y apoyo que siempre me mostraron, por los valores que me han inculcado A mis hermanos por apoyarme en aquellos momentos de necesidad y por ser parte importante de mi vida y representar la unión familiar.

A Gracia Mejía por ser una importante parte en mi vida, por apoyarme en los momentos felices y difíciles; sobre todo por su paciencia y amor incondicional.

Agradezco al Dr. Jesús Américo Cjuno Huanca por brindarme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación y por su asesoramiento en la realización de la presente tesis, por permitirme trabajar en el laboratorio de Espectroscopía y Química Cuántica- Departamento Académico de Fisicoquímica-UNMSM. Por brindarme su tiempo, dedicación, esmero y formación como investigador usando la metodología de la ciencia como paradigma y guía en mi desarrollo como profesional.

Al igual que a todo el equipo que conforma el Laboratorio de Espectroscopia y Química Cuántica-UNMSM por su contribución a mi aprendizaje y por permitirme trabajar en un ambiente agradable y de compañerismo. A cada uno de los miembros del Grupo Estudiantil “FIQUITA”, del cual formo parte y en donde establecimos lazos de hermandad y de una familia, compartiendo trabajos y alcanzando muchos logros.

Gracias al Dr. Julio Santiago Contreras, a la Lic. Nora Rojas Perez, a la Qco. Dolores Rivera Castilla y a la Qco. Martha Bravo Ayala, profesores de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, por haber compartido sus conocimientos, su tiempo y dedicación y por haberme brindado su amistad a lo largo de mi carrera.

Particularmente, agradezco al Ing. Oscar Baltuano y al Dr. Eduardo Montoya Rossi de la Dirección de Investigación del IPEN, por brindarme la confianza para participar en el desarrollo del proyecto del Proyecto 161-FINCYT-IA-2013-IPEN: “Diseño e Implementación de una Red de Sensores para Monitoreo en Tiempo Real de Parámetros de Calidad de Aire”, también a mis a compañeros tesisistas que de forma multidisciplinaria desarrollamos en conjunto este proyecto, del cual forma parte mi tesis.

Finalmente, expreso mi agradecimiento a todos aquellos que de alguna manera han contribuido a la realización de mi tesis.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

Central: 619 7000 anexos 1230 Telefax: 1209, 1218
Ciudad Universitaria – Calle Germán Amezaga 375 – Lima 1

“Año del Buen Servicio al Ciudadano”

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

Los suscritos miembros del Jurado, nombrados por la Dirección de la Escuela Profesional de Química, bajo la Presidencia del **Mg. HÉCTOR LUIS GÓMEZ RAMÍREZ** (Presidente), la **Quim. ELVIRA BECERRA VÁSQUEZ** (Miembro) y el **Dr. JESÚS AMÉRICO CJUNO HUANCA** (Asesor), habiéndose revisado la **TESIS**, titulada “**ENSAMBLAJE Y ESTUDIO DEL DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MICROSENSORES VOLTAMPEROMÉTRICOS INTEGRADOS PARA ANÁLISIS SIMULTÁNEO DE GASES Y MATERIAL PARTICULADO CONTAMINANTES DEL AIRE (PARA SU APLICACIÓN EN UNA ESTACIÓN DE MEDICIÓN A TIEMPO REAL)**”, después de **SUSTENTADA Y APROBADA** la **TESIS** elaborada por el Bachiller en Química: **RAMIREZ CORIPUNA, Julio Anghelo.**; para optar el **TÍTULO PROFESIONAL de QUÍMICO**, acordaron calificarlo con la **NOTA** de:

DIECINUEVE

(LETRA)

19

(NÚMERO)

Ciudad Universitaria, 16 de Junio del 2017.

Mg. HÉCTOR LUIS GÓMEZ RAMÍREZ
PRESIDENTE

Quim. ELVIRA BECERRA VÁSQUEZ
MIEMBRO

Dr. JESÚS AMÉRICO CJUNO HUANCA
ASESOR

Dr. JULIO CÉSAR SANTIAGO CONTRERAS
DIRECTOR DE LA E.P. DE QUÍMICA



LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1	Esquema de una celda electroquímica del tipo de los utilizados para este estudio..... 4
2	Sensor de monóxido de carbono Alphasense-B4..... 5
3	ISB (panel de sensores individuales) toma de poder y señales..... 5
4	ISB dimensiones y ubicaciones de los orificios de montaje..... 6
5	Capucha de gas con el sensor y el ISB..... 6
6	Sensor Nova PM SDS011..... 7
7	Principio de funcionamiento del SDS011..... 8
8	Estructura interna del sensor de material particulado..... 9
9	Parte externa en contacto con el medio ambiente y el sistema de ventilación..... 9
10	Gráficos de series de tiempo de sensor de PM 2,5 y PM 10..... 10
11	Esquema del principio de operación para un analizador de ozono..... 16
12	Componentes básicos del analizador de ozono..... 16
13	Esquema del principio de operación para analizador de CO..... 17
14	Esquema del principio de operación para un analizador de óxidos de nitrógeno..... 18
15	Esquema del principio de operación para un analizador de SO ₂ 19
16	Esquema comparativo entre una microbalanza TEOM con una microbalanza termo-gravimétrica convencional..... 20
17	(a) diagrama esquemático de un detector de radiación beta de ⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y, (b) fotografía real del detector..... 21
18	Esquema y puesta en marcha de los instrumentos colorimétricos..... 23
19	Comparación de los tipos de instrumentos de medición de gases y otras técnicas similares..... 25
20	Esquema de un sensor electroquímico..... 26
21	Vista frontal de la placa ArduinoDue..... 29
22	Descripción de los pines y principales componentes del ArduinoDue..... 30
23	(a) led activado, programa “blink”; (b) led desactivado después de 1s..... 31

Figura	Página
24	Sistema de alimentación y toma de datos..... 32
25	Transmisión de datos y utilización de la tarjeta ArduinoDue..... 32
26	Principales componentes de los sensores electroquímicos.....,..... 34
27	Vista aérea de los electrodos que conforman el sensor.....,..... 35
28	Esquema típico de un sensor de tres electrodos..... 36
29	Diagrama de las partes del muestreador pasivo Ogawa..... 38
30	Instrumento óptico de percepción remota..... 40
31	Montaje experimental de obtención de NO..... 42
32	Montaje experimental para la obtención de NO ₂ 43
33	Montaje experimental para la obtención de SO ₂ 43
34	Obtención de H ₂ S, desprendimiento de gases contaminantes..... 43
35	Generador de ozono; (Izquierda) vista frontal; (derecha) vista lateral.....45
36	Recipiente hermético de acrílico, capacidad 1L..... 46
37	Sensor Alphasense B4; construcción con accesorios adicionales.....46
38	Circuito eléctrico de prueba..... 46
39	Construcción de la cámara de gases a censar..... 47
40	Ejecución de la cámara de gases con el montaje del circuito.....47
41	Instalación de mangueras al balón de aire sintético..... 48
42	Sistema de inyección a la cámara de gases..... 48
43	Sistema inicial de calibración y limpieza..... 49
44	Montaje del sistema de control de flujo..... 50
45	Vista de la estructura del balón de reacción..... 51
46	Vista frontal de la cámara de reacción..... 52
47	Sistema de la bomba de aire con la cámara de inyección..... 52
48	Sistema de inyección con el sistema de dilución..... 53

Figura	Página
49	Diagrama esquemático del sensor de CO Alphasense tipo B4..... 57
50	Medida de CO en ppm.....57
51	Medida de CO en ug/m ³ 57
52	Diagrama esquemático del sensor de H ₂ S Alphasense tipo B4.....58
53	Medida de H ₂ S en ppm..... 58
54	Medida de H ₂ S en ug/m ³ 58
55	Diagrama esquemático del sensor de NO Alphasense tipo B4.....59
56	Medida de NO en ppm..... 59
57	Medida de NO en ug/m ³ 59
58	Diagrama esquemático del sensor de O ₃ Alphasense tipo B4..... 60
59	Medida de O ₃ en ppm..... 60
60	Medida de O ₃ en ug/m ³ 60
61	Montaje del sistema de obtención de NO..... 62
62	Modificación del sistema de obtención de NO..... 62
63	Medida del blanco al aire libre para el sensor de NO..... 63
64	Medida de 0,2ppm para el sensor de NO con Chip Kit MAX 3..... 64
65	Medida de 1ppm para el sensor de NO con Chip Kit MAX 32.....64
66	Materiales utilizados para el método de jeringas 67
67	Esquema del lavado y conservación del equipo de síntesis..... 67
68	Medida del blanco al aire libre para el sensor de SO ₂ 68
69	Medida del blanco al aire libre para el sensor de SO ₂ (ug/m ³).....68
70	Medida de aire sintético sobre sensor de SO ₂ 69
71	Sistema de inyección con la cámara de reacción..... 70
72	Cámara de mezclado..... 71
73	Medida de 2,40 ppm de NO ₂ 71
74	Medida de 0,5ppm de NO ₂ 72

Figura	Página
75	Medida de 1ppm de NO ₂ 72
76	Medición sin gas de arrastre NO ₂ (08-10/04/2016).....73
77	Detalle medición sin gas de arrastre NO ₂ (08-10/04/2016).....73
78	Medición sin gas de arrastre NO ₂ (15-18/04/2016)..... 74
79	Detalle medición sin gas de arrastre NO ₂ (15-18/04/2016).....74
80	Medida de 2 ppm de SO ₂75
81	Blanco con el gas de arrastre.....75
82	Medición sin gas de arrastre SO ₂ (08-10/04/2016).....76
83	Detalle medición sin gas de arrastre SO ₂ (08-10/04/2016).....76
84	Medición sin gas de arrastre SO ₂ (15-18/04/2016).....77
85	Detalle medición sin gas de arrastre SO ₂ (15-18/04/2016).....77
86	Ventana de almacenamiento de datos.....78
87	Ubicación de los sensores de gases contaminantes en la placa ADC 1867.....79
88	Sistema de seis sensores acoplado con el capuchón integrado a un sensor.....79
89	Sistema acoplado de seis sensores con la cámara de dilución..... 80
90	Sistema de inyección..... 80
91	Sistema de alimentación eléctrica y mezclado de gases..... 81
92	Cabezal de bomba peristáltica..... 82
93	Sistema de seis sensores acoplado con el sensor Nova PM sensor..... 83
94	Medición de 3ppm de H ₂ S.....83
95	Medición a concentración constante de 0,15ppm de H ₂ S..... 84
96	Medición de concentración constante de 1,5 ppm de H ₂ S.....84
97	Medición de material particulado de 2,5 PM (20/04/2016-22/04/2016)..... 85
98	Medición de material particulado 10 PM (20/04/2016-22/04/2016).....85
99	Medición de material particulado de 2,5 PM (25/06/2016-27/06/2016).....86
100	Medición de material particulado 10 PM (16/06/2016-18/06/2016).....86

LISTA DE TABLAS

PÁGINA

Tabla 1: Tipos de sensores adquiridos con su número de serie y la clasificación dentro de la familia Alphasense.....	5
Tabla 2: Parámetros técnicos del sensor SDS011.....	8
Tabla 3: Offset, la sensibilidad y el ruido de los sensores B4 típicos con ISB.....	11
Tabla 4: Métodos de referencia.....	13
Tabla 5: Métodos equivalentes.....	14
Tabla 6: Técnicas de medición de gases contaminantes.....	15
Tabla 7: Detalle de especificaciones técnicas.....	29
Tabla 8: Tiempo de estabilización para los sensores de gases tóxicos cuando se conecta por primera vez	37
Tabla 9: Descripción del sensor de NO ₂	55
Tabla 10: Estándares de calidad ambiental.....	61

RESUMEN

Los sensores de gases son transductores que detectan moléculas de un gas y produce una señal eléctrica de magnitud proporcional a la concentración del gas.

Existen variedad de sensores que miden diversos parámetros medioambientales; actualmente se usan como sensores de calidad del aire, colocados en entornos urbanos y rurales. El acceso a estos datos de forma interoperable y la integración de los mismos es un aspecto crucial para su visualización y análisis. De esta manera, se pueden diseñar planes para la gestión y atenuación de problemas causados, por los contaminantes procedentes de las fuentes de emisión naturales y antropogénicas.

El objetivo de este trabajo fue ensamblar un sistema integrado de 7 microsensores y estudiar su funcionamiento en la medida simultánea y a tiempo real de seis gases y de material particulado. El prototipo cumple con las especificaciones reglamentarias para aplicaciones en el monitoreo de la calidad del aire. Los gases a ser censados fueron SO₂, NO₂, O₃, NO, CO y H₂S, así como el material particulado, entre 2,5 y 10 micras.

En este trabajo se enfatizó en las pruebas de operatividad y funcionamiento de los sensores electroquímicos, desarrollo del método de medición y la implementación del sistema de inyección.

Se desarrollaron pruebas de operatividad de funcionamiento de los sensores Alphasense tipo B4 con una alimentación continua de 5V. En la segunda etapa se desarrollaron métodos de medición independientes para cada uno de los sensores; inicialmente se usó una cámara de reacción con flujo de aire constante, que luego se reemplazó con un sistema conectado a un balón de aire sintético que permitió controlar el flujo. De forma paralela se mejoró el sistema de adquisición de datos para disminuir el ruido. La tercera etapa se inició con seleccionar el mejor método de síntesis de gases contaminantes, que resultó ser los basados en reacciones químicas, los cuales se inyectaron al sistema acoplado de sensores.

Los resultados de mediciones cuantitativas para concentraciones entre 0,1 y 2,4 ppmv (partes por millón en volumen/volumen) en aire dieron recuperaciones del orden del 69% para el NO₂ y 89% para el SO₂.

Los datos obtenidos en este trabajo con cada uno de los sensores serán utilizados para su aplicación, calibración y establecimiento de puntos referenciales; en una estación de medición a tiempo real a través del proyecto 161-FINCYT-IA-2013-IPEN.

El equipo ensamblado en su versión prototipo se encuentra en el Laboratorio de Espectroscopia y Química Cuántica-UNMSM y la versión para la estación de medición en el Instituto de Energía Nuclear (IPEN).

Palabras clave: transductores, alphasense, sensores electroquímicos, sistema acoplado de seis sensores.

ABSTRACT

Gas sensors are sensors that detect and gas molecules produces an electrical signal proportional to the magnitude of the gas concentration.

There are variety of sensors that measure various environmental parameters; currently they used as air quality sensors, placed in urban and rural settings. Access to these data in an interoperable way and integrating them is a crucial aspect visualization and analysis. In this way, you can design plans for the management and mitigation of problems caused by pollutants from sources of natural and anthropogenic emission.

The aim of this work was to assemble an integrated system 7 microsensors and study its operation in the simultaneous measurement and real-time of six gases and particulate matter. The prototype meets regulatory specifications for applications in monitoring air quality. The gases to be counted were SO₂, NO₂, O₃, NO, CO, H₂S, and particulate matter, between 2.5 and 10 microns.

This paper emphasizes operability testing and operation of electrochemical sensors, measurement method development and implementation of the injection system.

Tests were developed on the operational capability of operation of sensors Alphasense type B4 with a continuous supply of 5V. The second stage developed the method of measurement, where he developed a system type for each of the sensors; initially a reaction chamber with constant airflow, which is then replaced with a system connected to a ball of synthetic air that allowed them to control the flow. In parallel with the data acquisition system, it was improved to reduce noise. The third stage began with selecting the best method of synthesis of polluting gases, which turned out to be based on chemical reactions, which were injected the coupled system of sensors.

The results of quantitative measurements for concentrations between 0,1 V and 2,4 ppmv (parts per million by volume / volume) in air gave recoveries of the order of 69% for NO₂ and 89% for SO₂.

The data obtained in this work with each of the sensors will be used for application, calibration and setting reference points; in a measuring station in real time through the project 161-FINCYT-IA-2013-IPEN.

The team assembled in its prototype version is in the Laboratory of Spectroscopy and Quantum Chemistry-UNMSM and the version for the measuring station at the Institute of Nuclear Energy (IPEN).

Keywords: transducers, alphasense, electrochemical sensors, coupled system of six sensors.

Contenido

Lista de figuras

Lista de tablas

Resumen

Abstract

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN..... 1

1.1.SENSORES ALPHASENSE B4..... 3

a) Operatividad y funcionamiento.....4

b) Diseño estructural y Especificaciones Técnicas.....4

1.2.NOVA PM SENSOR.....7

a) Principio de funcionamiento..... 7

CAPÍTULO 2

MÉTODO DE MEDICIÓN

2.1.Conexión de la alimentación y la toma de lecturas.....11

A. Ruido.....12

B. Medición cuando el ISB y el sensor se envían juntos.....12

2.2. Estado de arte de las técnicas de medición.....13

2.2.1. Métodos de referencia y equivalentes.....13

a) Métodos de referencia.....13

b) Métodos equivalentes.....13

2.2.2 Técnicas de medición de gases contaminantes15

a) Analizador de ozono (O₃).....15

b) Analizador de monóxido de carbono (CO).....16

c) Analizador de óxidos de nitrógeno (NO_x).....17

d) Analizador de anhídrido sulfuroso (SO₂).....18

2.3. Técnicas de medición de material particulado.....19

a) Microbalanza de elemento oscilante.....20

b) Atenuación de radiación Beta.....20

CAPÍTULO 3

ESTADO DEL ARTE DE SENSORES DE GASES

3.1. ANALIZADORES: INSTRUMENTOS COLORIMÉTRICOS.....	22
a) Características principales.....	22
b) Ventajas.....	22
c) Limitaciones.....	22
d) Aplicaciones.....	23
3.2. SISTEMAS DE MONITORIZACIÓN: MONITORES DE LECTURA DIRECTA	
a) Características principales.....	24
b) Ventajas.....	24
c) Limitaciones.....	24
d) Aplicaciones.....	24
3.3. TIPOS DE SENSORES DE LOS MONITORES DE LECTURA DIRECTA.....	25
3.3.1. Criterios de selección de los sensores electroquímicos.....	25
3.3.2. Sensores electroquímicos	26
A. Funcionamiento.....	26
3.3.3. Tipos de sensores electroquímicos.....	26

CAPÍTULO 4

SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS

4.1. Arduino Due: Generalidades.....	28
4.2. Especificaciones técnicas del Arduino Due.....	28
4.3. Interfaz de comunicación.....	30
4.4. Programación del sistema de datos.....	33

CAPÍTULO 5

EVALUACIÓN DEL SENSOR ELECTROQUÍMICO Y MUESTREO

5.1. SENSORES DE GASES.....	34
5.1.1. Fundamentos.....	34
5.1.2. Sensores para CO, SO ₂ y NO _x (sensor de tres electrodos).....	36
5.2. SENSORES GASES TÓXICOS DE 4 ELECTRODOS.....	37
A. Efectos de la temperatura.....	37
B. Humedad.....	37
C. Presión	38
5.3. MUESTREO DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS.....	38

A. Muestreo pasivo.....	38
B. Muestreo con Bioindicadores.....	38
C. Muestreo activo.....	39
D. Método automático.....	39
E. Método óptico de percepción remota.....	40

CAPÍTULO 6

OBTENCIÓN DE GASES CONTAMINANTES Y CÁMARA DE REACCIÓN

6.1.OBTENCIÓN DE GASES CONTAMINANTES.....	41
6.1.1. Reactivos	41
6.1.2. Materiales y equipos	41
A. Monóxido de nitrógeno	41
B. Dióxido de nitrógeno.....	42
C. Monóxido de carbono.....	42
D. Dióxido de azufre.....	42
E. Sulfuro de hidrógeno	43
F. Síntesis de O ₃	44
6.2.CONSTRUCCIÓN DE CÁMARA DE GASES.....	46

CAPÍTULO 7

IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA DE INYECCIÓN Y PRIMERAS MEDICIONES

7.1.IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA DE INYECCIÓN.....	50
a. Objetivos.....	50
b. Parte experimental	50
c. Medidor de Flujo.....	50
d. Cámara de reacción	51
e. Sistema de dilución y bomba de aire.....	52
7.2.PRIMERAS MEDICIONES.....	53
7.2.1. Sensor de NO ₂	55
7.2.2. Sensor de CO.....	57
7.2.3. Sensor de H ₂ S.....	58
7.2.4. Sensor de NO.....	59
7.2.5. Sensor de O ₃	60
7.3.DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	61

CAPÍTULO 8

MEDICIONES CON EL SENSOR DE NO

8.1. OBJETIVOS	62
8.2. PARTE EXPERIMENTAL	62
A. Sistema de obtención de NO.....	62
8.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS.....	63
8.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	65

CAPÍTULO 9

MEDICIONES CON EL SENSOR DE SO₂

9.1. OBJETIVOS	66
9.2. PARTE EXPERIMENTAL	66
9.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS	68
9.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	69

CAPITULO 10

MEDICIÓN DE NO₂ Y SO₂, SISTEMA DE SEIS SENSORES

10.1. OBJETIVOS	70
10.2. PARTE EXPERIMENTAL	70
A. Sistema de Inyección NO ₂ y SO ₂	70
10.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS.....	71
A. Medición de NO ₂	71
B. Medición de SO ₂	75
10.4. SISTEMA DE SEIS SENSORES.....	78

CAPÍTULO 11

MEDICIÓN DE H₂S Y MATERIAL PARTICULADO

11.1. OBJETIVOS.....	82
11.2. SISTEMA DE INYECCIÓN DE H ₂ S.....	82
11.3. MEDICIÓN DE H ₂ S.....	83
11.4. MEDICIÓN MATERIAL PARTICULADO.....	85
11.5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	86

CONCLUSIONES.....	88
--------------------------	-----------

BIBLIOGRAFÍA.....	89
--------------------------	-----------

CAPÍTULO 1

Introducción

Hoy en día existen muchos tipos de sensores que miden gran variedad de parámetros medioambientales. Alguno de ellos son los sensores de calidad del aire, desplegados en entornos tanto urbanos, rurales como industriales. El poder acceder a estos datos de forma interoperable y la integración de los mismos en herramientas de visualización y análisis es crucial para la gestión y atenuación de problemas causados, por ejemplo, por los contaminantes procedentes de industrias o vehículos motorizados [1].

Los sensores de gases son transductores que detectan moléculas de un gas y produce una señal eléctrica de magnitud proporcional a la concentración del gas. Además de que cuentan con una multitud de aplicaciones. Esta medida se ejecuta de manera más precisa que los métodos tradicionales, donde cientos de gases diferentes son medidos.

Entre los trabajos que describen la monitorización de diferentes componentes del aire y su posterior seguimiento, mediante visores GIS (siglas en inglés, geographic information system) tenemos, por ejemplo en "*Air quality monitoring network design to control nitrogen dioxide and ozone, applied in Malaga, Spain*,"[2], que visualiza el dióxido de nitrógeno y el ozono en aplicación en algunos países Europeos.

En el "*Air Pollution in the Streets*" [3] se muestran las medidas de las concentraciones de contaminantes a niveles de ppm (partes por millón), junto con las condiciones ambientales tales como temperatura, humedad y velocidad del viento, con una resolución espacial que permite el análisis de la contaminación en distintas calles con sensores voltamperométricos para los gases y material particulado.

Las actuales alternativas de alto costo de las estaciones de monitoreo se han discutido previamente por diversos grupos. Por ejemplo, en los trabajos de *Jensen, et al. Y Croxford, et al.*[4,5] analizan el potencial de los sensores de bajo costo de resolución espacial así como de las actividades relativamente escasa de sitios fijos. Así mismo sostienen que sostuvieron que las mediciones no necesariamente requieren alta exactitud o precisión posible comparada con los instrumentos tradicionales in situ; en tal sentido son buenas alternativas los equipos de bajo costo. Alternativas de bajo costo para el monitoreo de los contaminantes en el aire [6].

El empleo de sensores voltamperométricos para la medición de gases contaminantes resulta ser una herramienta versátil, de bajo costo y con resultados óptimos bajo la normativa y legislación actual que rige la calidad de aire en nuestro país.

La construcción de una red de microsensores[7] de gases integrados a una estación de control a tiempo real beneficiará el desarrollo de los centros urbanos y zonas vulnerables en donde se ejecute la instalación del sistema. Estableciendo parámetros de Calidad de Aire se beneficiara en las políticas de gestión ambiental y desarrollo sostenible [8,9].

Este trabajo ha sido parte del Proyecto 161-FINCYT-IA-2013-IPEN: "Diseño e Implementación de una Red de Sensores para Monitoreo en Tiempo Real de Parámetros de Calidad de Aire", con el objetivo principal de ensamblar y estudiar el diseño,

construcción y caracterización de un prototipo de microsensores, que cumplan las especificaciones para aplicaciones en el monitoreo de la calidad del aire. Los gases a ser censados fueron SO_2 , NO_2 , O_3 , NO , H_2S , CO ; así como el material particulado de 2,5 y 10 μm .

Este sistema ensamblado se integrará a una red de monitoreo [10,11] más amplia para cumplir mayores necesidades de muestreo y aplicación en gestión ambiental.

La contribución de esta tesis, consiste en la propuesta de un esquema de integración de microsensores de monitoreo de calidad de aire a un sistema de medición multigas, el cual permitirá una modelación de calidad en tiempo real, que busca predecir las condiciones ambientales.

1.1.SENSORES ALPHASENSE B4*

Los sensores Alphasense de calidad del aire de 4 electrodos que proporcionan el OEM (*Original Equipment Manufacture*, fabricante de equipamiento original) con sensores fiables para su uso en redes de calidad del aire donde se necesiten piezas de muy bajos niveles por billón (ppb) de detección. alta ganancia del sensor, el cuarto de compensación del electrodo, filtrado avanzado (patentes pendientes) y los electrodos optimizados para la repetibilidad a largo plazo proporcionan la necesaria sensibilidad, selectividad y estabilidad.

Los sensores de la serie B están diseñados para su uso en redes de sitios de aire fijo urbanas, mientras que los sensores de la serie A están diseñados para uso portátil y redes de calidad del aire interior. Puesto que se necesitan productos electrónicos de bajo ruido para conseguir el rendimiento del sensor completo, Alphasense ofrece la familia de circuito AFE (Analogue Front End, extremo frontal analógico) potenciostato para la serie A y Potenciostatos ISB (Individual Sensor Boards, Placas de sensores individuales) para sensores de la serie B. Utilizarlos como punto de referencia durante el desarrollo o como la interfaz analógica al convertidor A / D (analógico- digital).

Los sensores Alphasense de 4 electrodos proporcionan los fabricantes de equipos con bajo consumo de energía, la tecnología validada para su uso en aplicaciones de alto volumen y la evolución de los mercados tales como el monitoreo de Calidad del Aire.

Dos familias de sensores de gas paralelas se han desarrollado:

- **A4:** pequeño (20 mm), pero con una buena sensibilidad y reproducibilidad. Diseñado para redes de calidad del aire para móviles, donde el espacio es un bien escaso.
- **B4:** misma tecnología que el A4, pero de mayor tamaño (32 mm). Más robusto cuando se expone a ambientes al aire libre 24/7. Diseñado para redes de calidad del aire en lugares fijos que exigen fiabilidad a largo plazo.

Los niveles de señal estables fuertes combinados con una baja corriente de respuesta rápida y cero hacen que estos sensores ideales para el aire interior, el aire urbano, redes exteriores y olor. La serie A4 y B4 de sensores ofrecen la garantía de libre de fugas de electrolito y la detección fiable a largo plazo.

*<http://www.alphasense.com/index.php/products/support-circuits-air/>

a) Operatividad y funcionamiento

Los sensores electroquímicos utilizados para estos estudios son de baja potencia, robustos, y que se basan en una amplia comprensión del sensor amperométrico y las metodologías diseñadas para la detección de gases tóxicos seleccionados en partes por millón en el ambiente industrial [12,13]. Muchas descripciones de las metodologías de detección amperométrica están disponibles en la literatura, por lo que aquí solo se da una breve descripción.

Cada celda contiene un sensor que incorpora tres electrodos separados por unos filtros humectantes. Estos filtros separadores son hidrófilos iónicos que permiten el contacto entre los electrodos de que permitan el transporte de electrolitos a través de la acción capilar. Los electrodos se denominan; trabajo, referencia y contraelectrodo. El electrodo de trabajo es el sitio para una reducción u oxidación de la especie de gas [14].

Por lo general, es recubierto con un catalizador para ofrecer una gran superficie y optimizado para promover la reacción de fase gaseosa de especies de elección, que para estos dispositivos entra en el sensor por difusión. Carga electrónica generada por la reacción en la superficie del electrodo de trabajo se equilibra con una reacción en los llamados electrodos, formando un par redox de la reacción química (en la cual una especie se reduce y uno oxidadas es decir, hay una transferencia de electrones).

Los sensores se han diseñado de tal forma que la tasa de difusión del gas objetivo al electrodo sensor es mucho más lento que la velocidad de reacción del gas en el electrodo [15]. Por lo tanto, la salida de corriente por el sensor es directamente proporcional a la concentración del gas objetivo [16].

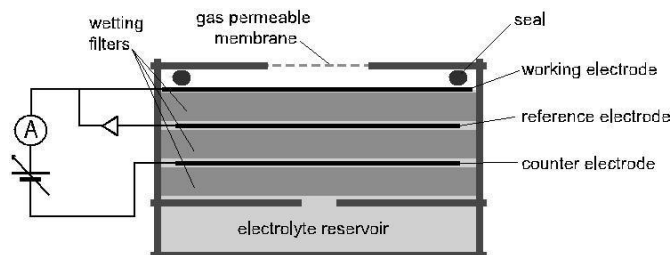


Figura1: Esquema de una celda electroquímica del tipo de los utilizados para este estudio [16]

La barrera de difusión de gas es una membrana de PTFE permeable al gas utilizado para evitar la entrada de agua y polvo a la celda. Durante el funcionamiento los electrodos de trabajo y contraelectrodo se mantienen con una polarización de tensión fija, y la corriente entre ellos es la salida del sensor.

b) Diseño estructural y Especificaciones Técnicas

El empleo de este tipo de sensores requiere un equipamiento electrónico básico que depende primordialmente del tipo de sensor que empleemos dentro de la línea de Alphasense. A continuación se muestra una serie de especificaciones técnicas de fábrica que se adjuntan a continuación.



Figura2: Sensor de monóxido de carbono Alphasense-B4*

Part number	Sensor
810-0016-00	CO-B4, SO2-B4, H2S-B4
810-0016-01	NO-B4
810-0016-02	NO2-B4
810-0016-03	O3-B4

Tabla 1: tipos de sensores adquiridos con su número de serie y la clasificación dentro de la familia Alphasense*

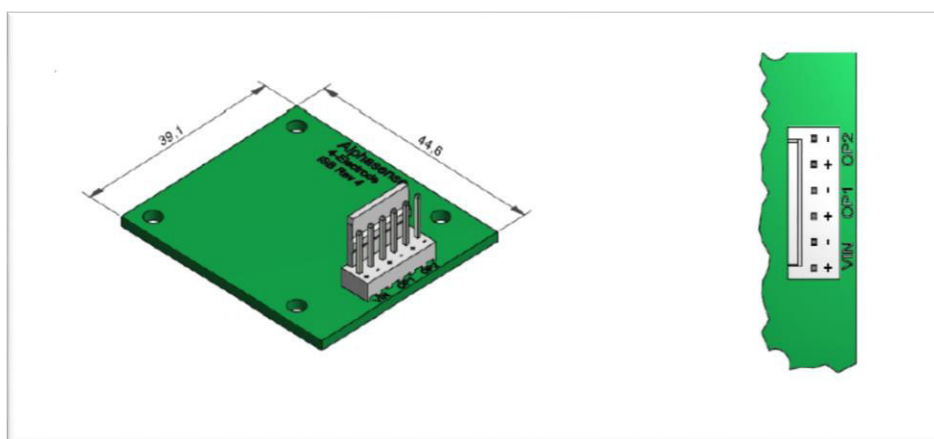


Figura 3: ISB (panel de sensores individuales) toma de poder y señales*

* <http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2016/06/ISB.pdf>

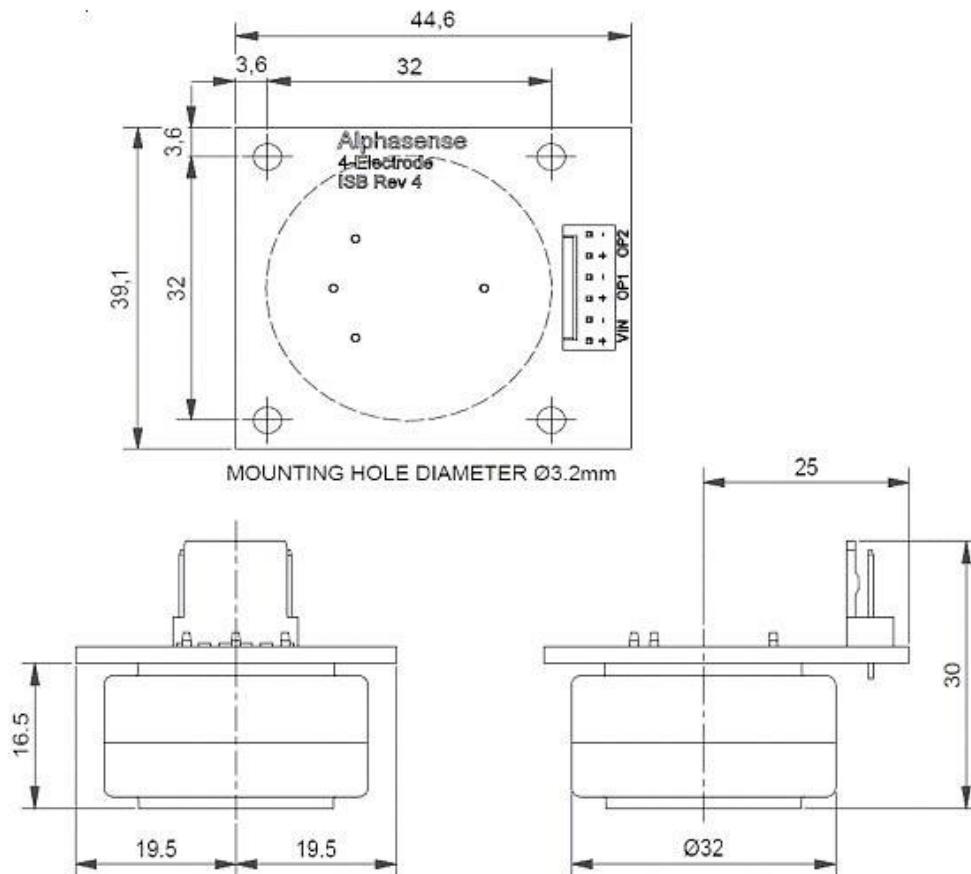


Figura 4: ISB dimensiones y ubicaciones de los orificios de montaje*

Part Number	Gas Hood*
000-GSHD-00	SS Swagelok ¼" connector
000-GSHD-01	PFA Swagelok ¼" tube connector
000-GSHD-02	Nickel plated brass ¼" BSP barb (standard fitting)
000-TUBE-FEP	¼" OD FEP tubing 1.5mtr

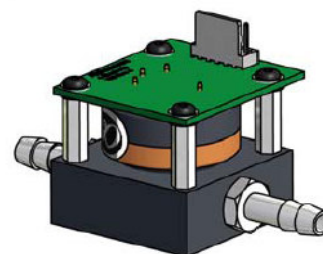


Figura 5: Capucha de gas con el sensor y el ISB*

Además de contar con los sensores electroquímicos, también se emplearon accesorios que fueron adquiridos conjuntamente para el proyecto, los cuales se muestran en la figura anterior. Este montaje es muy útil para la calibración de los gases; conectados al balón del gas de aire sintético de forma estática y con seguridad dentro de una cámara de gas para su control y monitoreo.

*<http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2016/06/ISB.pdf>

1.2. NOVA PM SENSOR*

Visión de conjunto

SDS011 utiliza el principio de dispersión de láser en el aire, se puede obtener de 0,25 a 10 micras en suspensión. Los datos son estables y de confianza, incluye el ventilador incorporado, salida digital y un alto grado de integración.



Figura 6: Sensor Nova PM SDS011*

a) Principio de funcionamiento

Utilizando el principio de dispersión de láser: cuando el haz de partículas del láser pasa a través de la posición de detección producirá una débil dispersión de la luz. La onda de dispersión de luz y de partículas se produce en una dirección en particular y esta se relaciona con el diámetro de la concentración del número de partículas. A través de diferentes técnicas estadísticas del tamaño de clasificación de forma de onda y fórmula de conversión se puede obtener partículas de diferentes tamaños en tiempo real y el método de calibración para obtener la concentración de masa unificada con la unidad oficial ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

*http://breathe.indiaspend.org/wp-content/uploads/2015/11/nova_laser_sensor.pdf

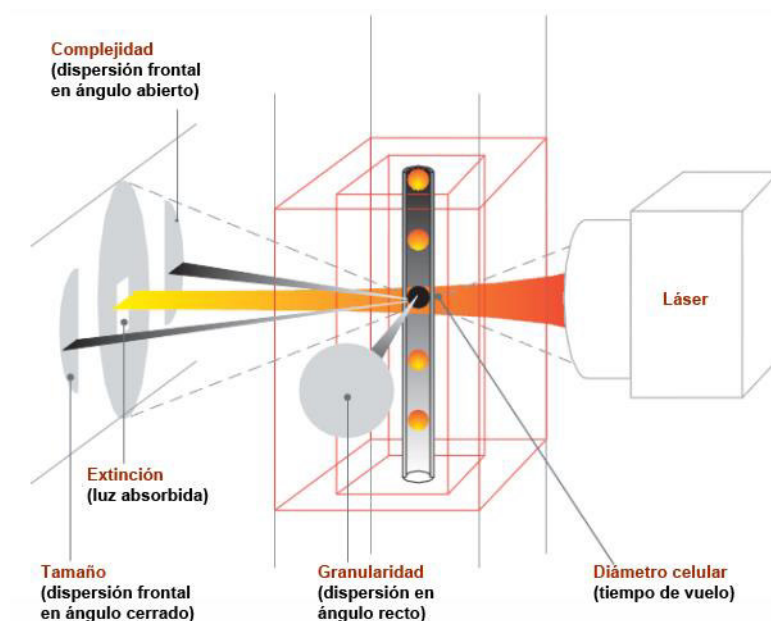


Figura 7: Principio de funcionamiento del SDS011 [17]

Number	Project	Parameter
1	Measurement parameters	PM 2,5 and PM10
2	Range	0.0-999.9 micro-grams/cubic meter
3	Power supply voltage	5V
4	Maximum working current	220mA
5	Sleep current	2mA
6	Working temperatura range	-20-50°C
7	Corresponding time	1 sec
8	Serial data output frecuency	1times /sec
9	Particle diameter resolution	<0,3 micron
10	Error	5%

Tabla 2: Parámetros técnicos del sensor SDS011*

*http://breathe.indiaspend.org/wp-content/uploads/2015/11/nova_laser_sensor.pdf

En el SD011 se utiliza la PCB (siglas en inglés, placa de circuito impreso) como un lado de la carcasa (lo que permite reducir el coste de la Marca de Orden de Bytes o BOM). El diodo está montado en el lado de la PCB, esto es obligatorio como cualquier ruido entre el diodo y el amplificador de bajo ruido (LNA) debe ser evitado. El láser está montado en la caja de plástico y conectada a la PCB a través de cable de conexión.

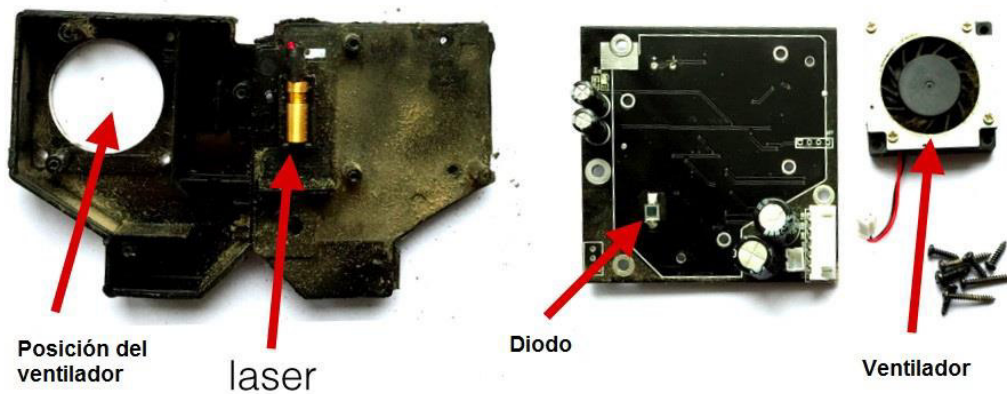


Figura 8: Estructura interna del sensor de material particulado.*

El mayor problema de este diseño es que todo el sensor en el interior se está volviendo muy polvoriento, como se muestra en la imagen siguiente después de ejecutar 24/7 durante varias semanas. Esto no es realmente tan malo ya que el polvo no consiguió acumularse en el diodo, ni en la interfaz de láser. Otra preocupación es la del ventilador, la acumulación de polvo es un "comportamiento normal" también se ve en las Dylos (corporación de sistemas de monitores de calidad de aire).

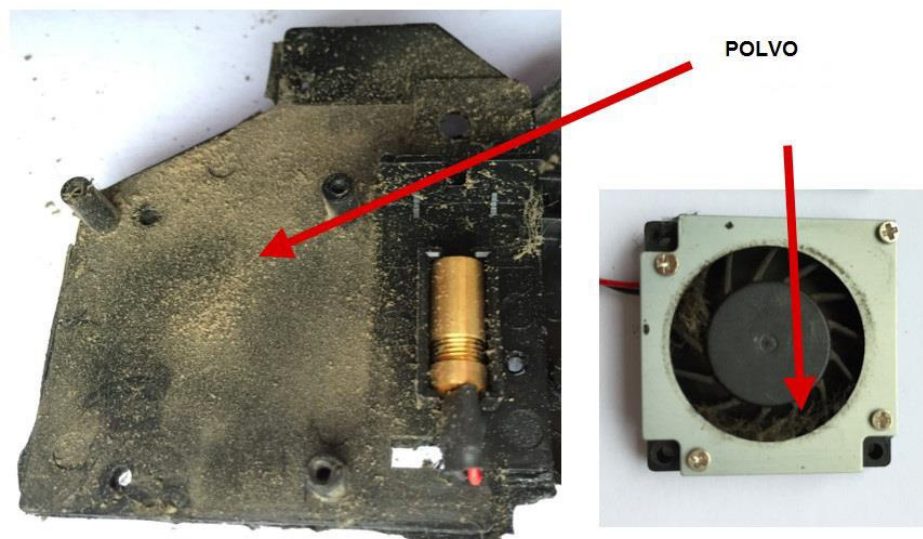


Figura 9: Parte externa en contacto con el medio ambiente y el sistema de ventilación**

*Foto tomada por el autor en el laboratorio de Espectroscopia y Química Cuántica-UNMSM

**<http://aqicn.org/sensor/sds011/es/>

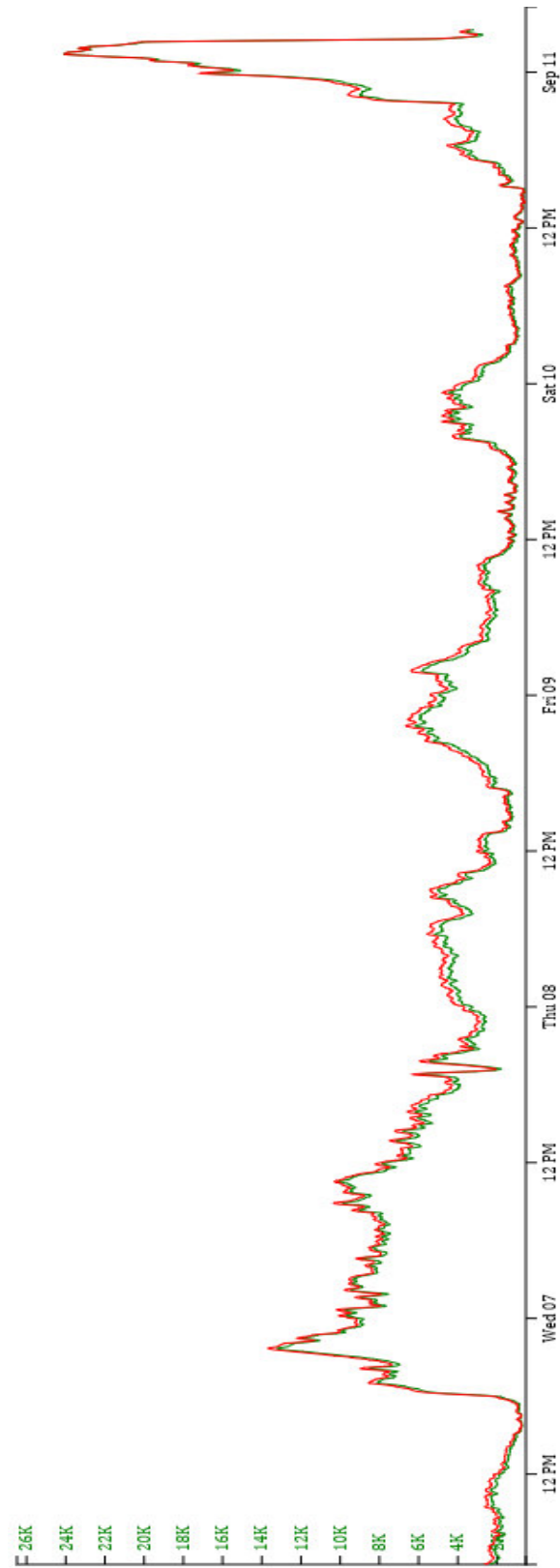


Figura 10: Gráficos de series de tiempo de sensor de PM 2,5 y PM 10*

*<http://aqicn.org/sensor/sds011/es/>

CAPÍTULO 2

MÉTODO DE MEDICIÓN

2.1. Conexión de la alimentación y la toma de lecturas*

El circuito utiliza un solo amplificador operacional para proporcionar corriente de la balanza en el contraelectrodo. Además, tanto el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo auxiliar (Aux - utiliza para compensar la corriente cero) tienen dos amplificadores de etapa equivalentes: la primera etapa es un amplificador de transimpedancia de alta ganancia y la segunda etapa permite invertir las señales de los sensores de NO₂ y O₃. Ambas señales están disponibles en el conector de 6 entradas Molex (conectores internos de una computadora de escritorio) como pares separados, pero se tiene en cuenta que la tierra de las fuentes y de salida (-) se encuentran conectadas entre sí.

No hay ajustes en la ISB. Las tensiones de compensación para ambos canales se han medido y están marcados en la etiqueta adherida a la camisa de embalaje para la ISB. Si el ISB fue enviado con un sensor B4, la etiqueta incluye tanto la tensión cero (expresado como mV) y sensibilidad (expresado como nA / ppm). Si se cambia el sensor y la ISB entonces el voltaje de compensación cambiará, pero la sensibilidad será la misma ($\pm 1\%$), ya que la sensibilidad depende del sensor, no el ISB.

Para la alimentación de CC (corriente continua) se requiere: 3,5 a 6,4 V. Asegúrese de que su fuente de alimentación es de bajo ruido y desacoplado, o su componente de ruido será añadido a la señal medida.

OP1 es la señal desde el electrodo de trabajo y OP2 es la señal desde el electrodo auxiliar. Los pines están conectados para que pueda utilizar cualquiera de 6 vías o cable de 4 vías para conectarse a la ISB. En el OP1 y OP2 se almacenan señales de CC de modo normal de un convertidor A / D estará bien, siempre que no se inyecte ruido de nuevo en la ISB.

	Traslado de origen	Sensor	ISB Gain	WE Sensibilidad	Ruido
Gas	WE / Aux (mV)	sensibilidad (nA / ppm)	(mV / nA)	(mV / ppm)	(ppb)
CO	270/340	525	0,8	420	4
H ₂ S	350/350	1750	0,8	1400	1
NO	545/510	650	0,8	520	15
NO ₂	225/245	-425	0,726	309	12
O ₃	260/300	-400	0,746	298	4
SO ₂	355/345	350	0,8	280	5

Tabla 3: Salida (voltaje), sensibilidad y ruido de los sensores B4 típicos con ISB*

*User manual: Alphasense 4-Electrode Individual Sensor Board (ISB)

A. Ruido

Estos sensores de gas son muy sensibles y también son muy susceptibles a la recolección de EMC (sistemas para administración y almacenamiento de información). Lo ideal sería que los sensores podrían ser alojados en una jaula de Faraday, pero esto no es normalmente posible. Los circuitos digitales en esta área también pueden alterar la calidad de la señal.

El ruido típico en Alphasense, cuando se calibra en un blanco sin blindaje adicional, pero con buena alimentación es de 3 mV. El promediado digital puede reducir esto a menos de un mV, típicamente equivalente a 2 ppb. Además la reducción del ruido se puede lograr mediante el blindaje. Es importante separar la fuente de alimentación y el convertidor A / D de la ISB. Desde la línea de 0 V es compartida por la fuente de alimentación y de salida, cualquier ruido introducido por la fuente de alimentación o un circuito de lectura aparecerá en la señal medida. Se recomienda el uso de dos condensadores de desacoplamiento cercanos a la toma Molex: 10nF y 100nF.

B. Medición cuando el ISB y el sensor se envían juntos

Crear una hoja de cálculo similar a la disposición a continuación:

	Vo(OP1)		Vo (OP2)		mV/ppm		
Tiempo	WE (OP1)	WE-Vo	Aux (OP2)	Aux-Vo	ppm	We-Aux	ppm
A	B	C	D	E	F	G	H

Cada columna se especifica como:

Columna	Descripción	Datos de la celda	Comentarios
A	Tiempo	De su sistema de adquisición de datos	El muestreo más rápido de 1 segundo rara vez es útil a menos que reduce el ruido.
B	WE (OP1)	mV desde el canal 1 del ISB	Una resolución de 0,1 mV es ideal
C	WE-Vo	Columna B-Vo (constante especificada en la etiqueta de la bolsa ISB)	Restar los valores típicos We de voltaje de compensación es la segunda columna de la tabla 2.
D	Aux (OP2)	mV desde el canal 2 del ISB	Una resolución de 0,1 mV es ideal.
E	Aux-Vo	Columna D -Vo (constante especificada en la etiqueta de la bolsa ISB)	Calcula la tensión de offset; Aux-Vo, son desplazamientos típicos con la segunda columna de la tabla anterior. Esta diferencia es de unos pocos mV.
F	ppm	La columna C / sensibilidad (especificada en la etiqueta de la bolsa ISB)	ppm calculada a partir de la sensibilidad constante (mV / ppm), corregida para la tensión de desplazamiento, pero no el electrodo auxiliar.
G	WE-Aux	Columna C - Columna E	Corrección por cualquier deriva en el auxiliar y We (como mV)
H	ppm	Columna G / sensibilidad (especificada en la etiqueta de la bolsa ISB)	ppm, corrección de la desviación de desplazamiento

2.2. ESTADO DE ARTE DE LAS TÉCNICAS DE MEDICIÓN

Para determinar la concentración de un contaminante se han utilizado diversos métodos, definidos como métodos de referencia, los cuales describen con claridad y exactitud las condiciones y los procedimientos necesarios para medir los valores de una o más propiedades. Tienen una exactitud y una precisión apropiadas para el uso que pretende hacerse del mismo, de manera que pueden utilizarse para evaluar la exactitud de otros métodos, los cuales son definidos como métodos equivalentes y son empleados para realizar la misma medición.

En la medición de contaminantes criterio; gases y partículas, los principios de operación de los equipos utilizados en una estación deben cumplir con los métodos de referencia o equivalentes.

2.2.1. Métodos de referencia y equivalentes

a) Métodos de referencia

El D.S. 074-2001-PCM establece los métodos de referencia para la medición de contaminantes criterio. Los cuadros siguientes presentan los métodos de referencia para el monitoreo de estos contaminantes y las normas técnicas nacionales vigentes para algunos de estos contaminantes:

Contaminante	Método de referencia	Norma técnica peruana
Dióxido de azufre	Fluorescencia UV	En proceso
PM-10	Separación inercial/filtración	NTP 900.030 del 24 de abril del 2003
Monóxido de carbono	Infrarrojo no dispersivo	NTP 900.031 del 24 de julio del 2003
Dióxido de nitrógeno	Quimiluminiscencia	NTP 900-033 del 02 de julio del 2004
Ozono	Fotometría UV	En proceso
Plomo	Método PM-10 (espectrofotometría de absorción atómica)	NTP 900.032 del 23 de noviembre del 2003
Sulfuro de hidrógeno	Fluorescencia UV	En proceso

Tabla 4: Métodos de referencia [18]

b) Métodos equivalentes

El D.S. 074-2001-PCM hace referencia al uso de métodos equivalentes los cuales pueden ser referidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), las Directivas de la Comunidad Europea o las Guías para la Calidad del Aire de la Organización Mundial de la Salud (OMS)[19].

Para el caso de métodos no referenciados por los Organismos antes mencionados, el método deberá demostrar su competencia técnica mediante pruebas de exactitud y precisión, a través de estudios de correlación con métodos referenciados operados por DIGESA y con el uso de estándares certificados. El cuadro siguiente muestra algunos de los métodos equivalentes recomendados por estos organismos:

Contaminante	Método Equivalente
Dióxido de azufre	<ul style="list-style-type: none"> • Espectrometría de absorción óptica diferencial con calibración in situ. • Método de la pararosanilina. • Método acidimétrico • Cromatografía por intercambio de iones. • Método de la trietanolamina/glicol por espectrofotometría. • Método del hidróxido de potasio/glicerol por espectrofotometría. • Método del carbonato de sodio/glicerina por cromatografía de intercambio de iones.
PM-10	<ul style="list-style-type: none"> • Microbalanza oscilante de elementos cónicos (TEOM). • Analizadores de absorción por radiación beta. • Método por transducción gravimétrica de oscilaciones inducidas. • Método gravimétrico de muestreador de bajo volumen equipado con cabezal PM-10.
Monóxido de carbono	<ul style="list-style-type: none"> • Método de la zeolita/cromatografía de gases con detector FID.
Dióxido de nitrógeno	<ul style="list-style-type: none"> • Espectrometría de absorción óptica diferencial con calibración in situ. • Métodos modificados de Griess-Saltzman. • Método de la trietanolamina por espectrofotometría.
Ozono	<ul style="list-style-type: none"> • Quimiluminiscencia con etileno. • Espectrometría de absorción óptica diferencial con calibración in situ. • Cromatografía líquida gas/sólido. • Método NBKI. • Método del 1,2 dipiridil etileno/espectrofotometría. • Método del yoduro de potasio. • Método del nitrito de sodio/carbonato de sodio/glicerina por cromatografía de iones. • Reflectancia del indigo carmín.
Plomo	<ul style="list-style-type: none"> • Espectrometría de absorción atómica sin flama. • Espectrometría de emisión de plasma acoplado inducido. • Espectrometría FRX energía dispersiva. • Espectrometría FRX longitud de onda dispersiva.
Sulfuro de hidrógeno	<ul style="list-style-type: none"> • Fluorescencia UV

Tabla 5: Métodos equivalentes [20]

2.2.2 Técnicas de medición de gases contaminantes

Los métodos que actualmente se utilizan por los analizadores automáticos de gases contaminantes se presentan a continuación:

CONTAMINANTE	MÉTODO DE MEDICIÓN	TIPO DE MÉTODO
Ozono (O ₃)	Fotometría ultravioleta (UV)	Equivalente
Monóxido de carbono (CO)	Fotometría infrarroja (IR) de filtro de correlación de gas	Equivalente
Bióxido de nitrógeno (NO ₂)	Quimiluminiscencia en fase gaseosa	Referencia
Bióxido de azufre (SO ₂)	Fluorescencia pulsante	Equivalente

Tabla 6: Técnicas de medición de gases contaminantes [21]

a) Analizador de ozono (O₃)

Los analizadores de ozono utilizan el método de fotometría UV y consiste en medir la cantidad de luz medida en la celda de referencia, a una longitud de 254nm, absorbida por el ozono presente en una muestra.

La concentración del gas se puede obtener mediante la siguiente ecuación:

$$I = I_0 e^{-\alpha L C}$$

Donde:

I = La intensidad de la luz después de la absorción

I₀ = La intensidad de la luz antes de la absorción

α = Coeficiente de Absorción del O₃ a determinada longitud de onda

L = Longitud de la celda o tubo de absorción

C = concentración del gas absorbente (O₃)

Despejando la concentración de O₃ en ppm:

$$O_3(ppm) = \frac{10^6}{\alpha * L} * \log_{10} \frac{I_0}{I} * \frac{760}{P} * \frac{T}{273}$$

También se presentan los esquemas simplificados del principio del analizador de operación y los componentes del analizador.

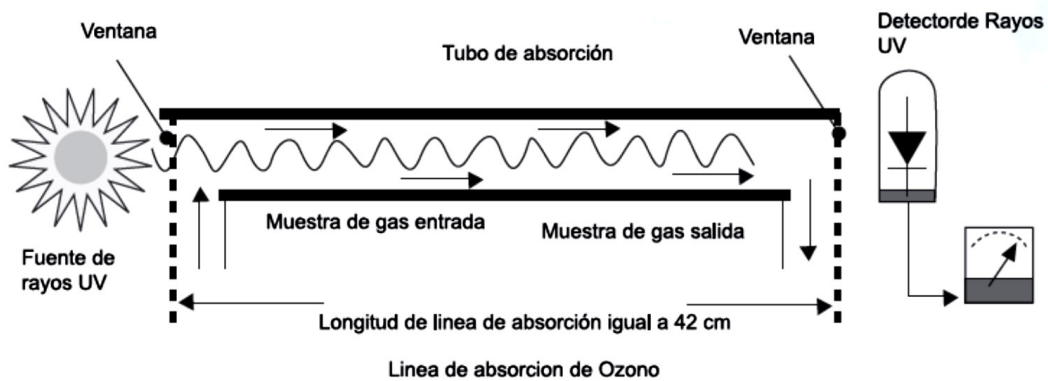


Figura 11: Esquema del principio de operación para un analizador de ozono [22]

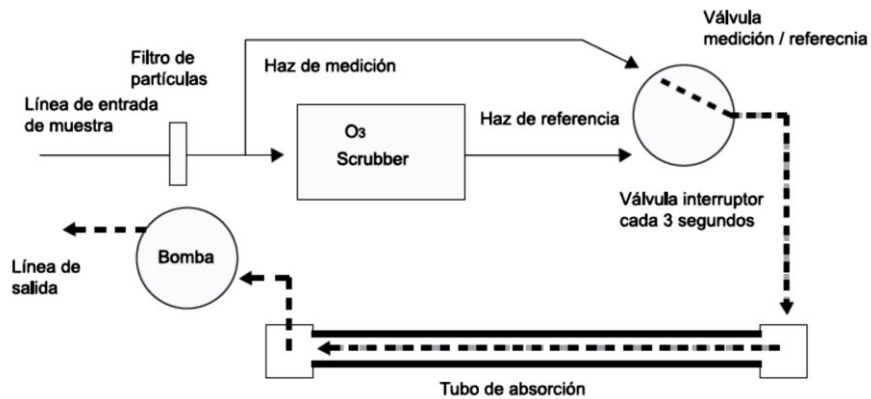


Figura 12: Componentes básicos del analizador de ozono [22]

b) Analizador de monóxido de carbono (CO)

Los analizadores de CO se basan en la capacidad que tiene este gas para absorber energía en determinadas longitudes de onda. En los equipos de medición se mide la absorción de luz infrarroja, realizadas por estas moléculas en intervalos pequeños de longitudes de onda sobre la región de máxima absorción del contaminante.

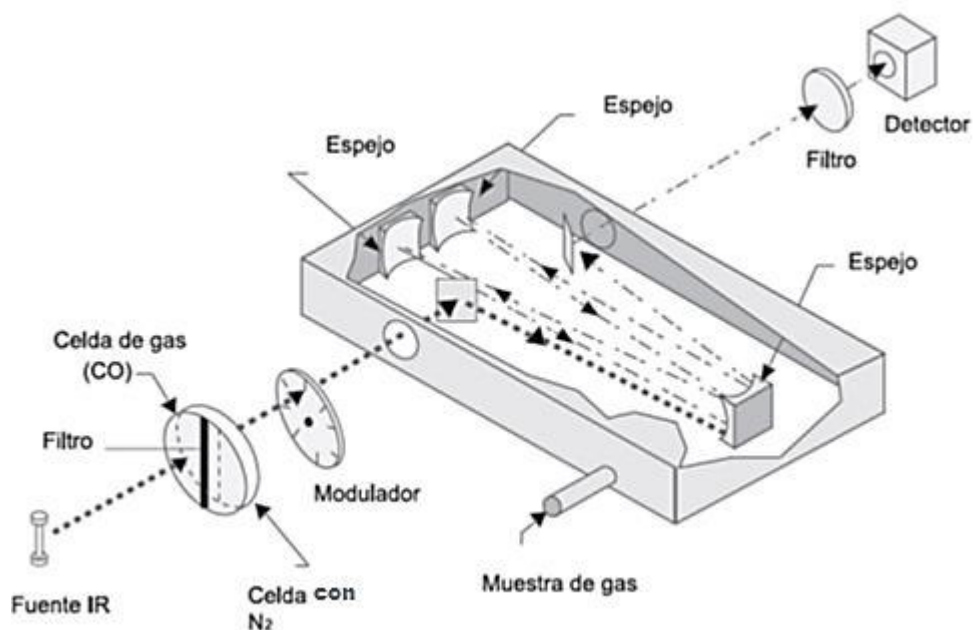
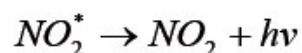
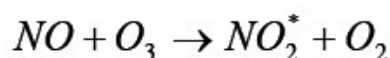


Figura 13: Esquema del principio de operación para analizador de CO [22]

En este tipo de analizadores también se hace una variación denominada filtro de correlación de gas.

c) Analizador de óxidos de nitrógeno (NOx)*

En este tipo de analizadores la técnica empleada es la quimiluminiscencia. Esta es una técnica analítica basada en la medición de la cantidad de luz generada por una reacción química. Los analizadores de Óxidos de Nitrógeno, NOx utilizan este principio a partir de la reacción entre el óxido nítrico (NO) en la muestra y el ozono (O₃). La luz emitida se encuentra en el intervalo infrarrojo entre 500 y 3000nm.



Cuando el NO₂^{*} generado vuelve al estado inicial emite una luz característica que es una cantidad proporcional a la concentración del NO contenido en la muestra.

* Término genérico que hace referencia a un grupo de gases muy reactivos, tales como el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂), que contienen nitrógeno y oxígeno en diversas proporciones.

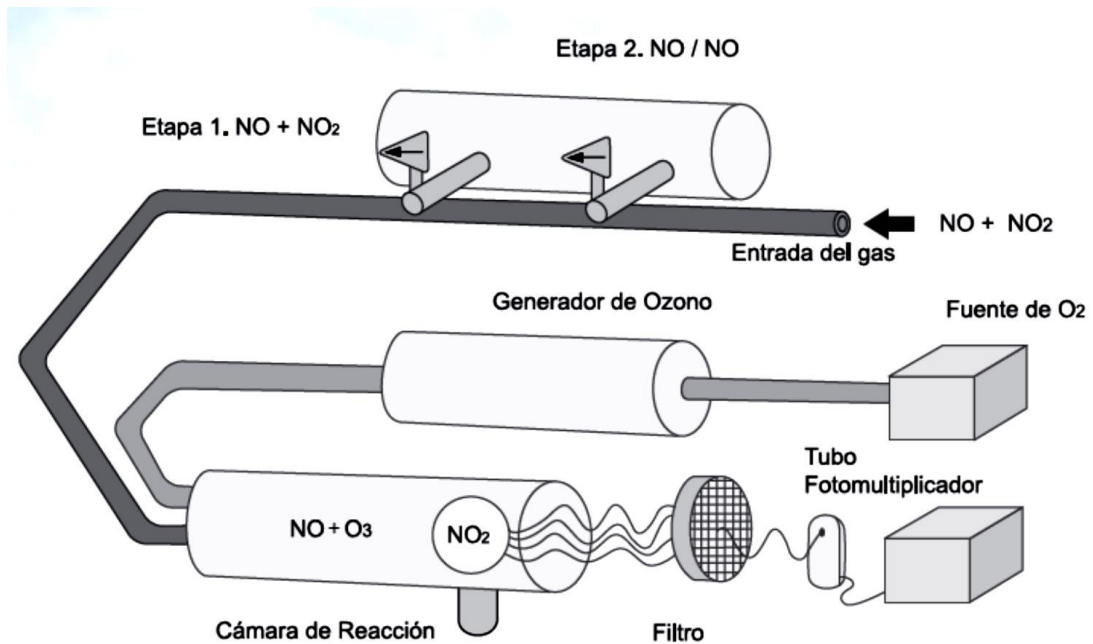
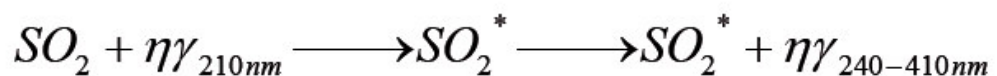


Figura 14: Esquema del principio de operación para un analizador de óxidos de nitrógeno [22]

d) Analizador de anhídrido sulfuroso (SO₂)

Los analizadores de SO₂ emplean el principio de fluorescencia pulsante que se basa en que las partículas de SO₂ absorben radiación ultravioleta en el intervalo de 210-410nm, ocasionando una excitación para decaer en un estado de menor energía. De acuerdo a la siguiente reacción:



La intensidad de la luz fluorescente que es emitida es proporcional a la concentración de SO₂. Para reducir interferencias los analizadores poseen lavadores o dispositivos filtrantes para la remoción de hidrocarburos.

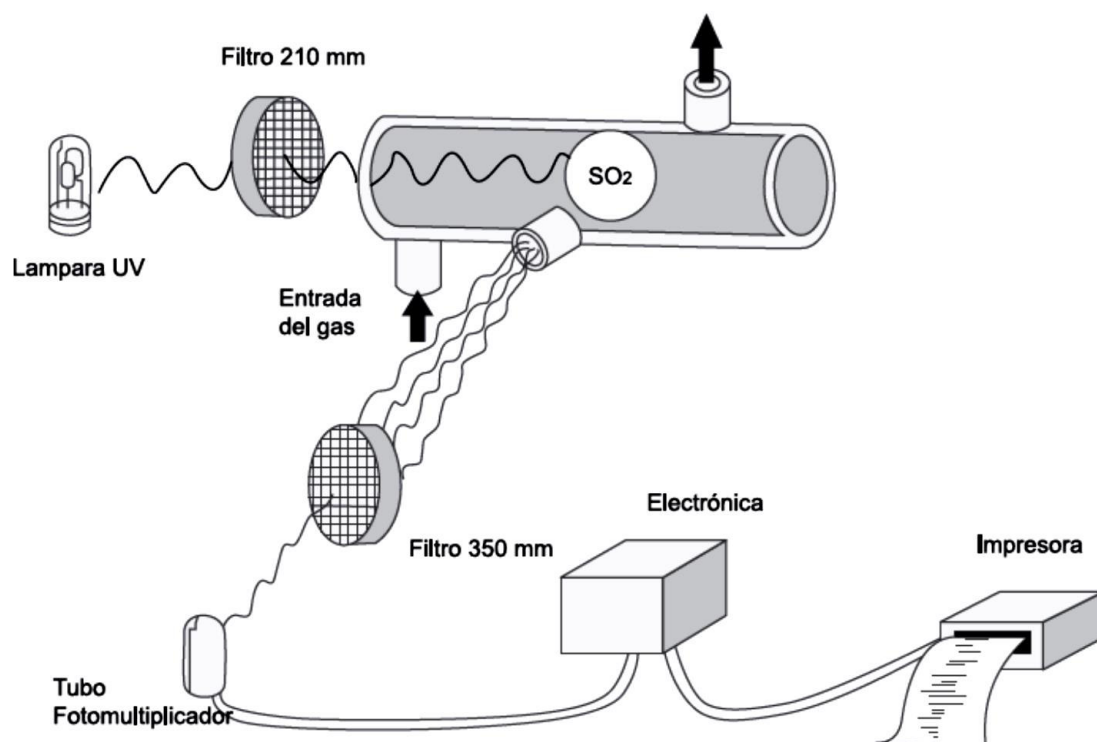


Figura 15: Esquema del principio de operación para un analizador de SO_2 [22]

2.3. TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE MATERIAL PARTICULADO

El **material particulado** consiste en sustancias sólidas o líquidas suspendidas en la atmósfera. El material particulado menor a 10 micrómetros de diámetro (PM10) corresponde de uno a dos tercios de las emisiones totales de material particulado. Es importante resaltar que las partículas finas menores a 2,5 micrómetros (PM 2,5) son particularmente peligrosas para la salud pues, debido a su pequeño tamaño, pueden penetrar en el pulmón causando inflamación, aumentando la mortalidad prematura y riesgo cancerígeno.

Asimismo, se sabe que de acuerdo al tipo de industria que pueda emitirla, la composición de las partículas varía en lo referente a toxicidad, en particular, en relación con metales como: Titanio (Ti), Vanadio (V), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Plomo (Pb), entre otros. La exposición a material particulado podría inducir a la hiperreactividad bronquial e incrementar la virulencia de las infecciones respiratorias, con la consecuencia de un incremento en los índices de mortalidad. [23].

Los principios de operación comúnmente utilizados para el monitoreo de partículas son: el de Microbalanza de Elemento Oscilante y el de Atenuación de Radiación Beta. Aprovechan la dinámica de las partículas para que a cierta velocidad de flujo, las partículas de mayor tamaño sean impactadas en algún sistema de retención y no lleguen hasta el filtro.

a) Microbalanza de elemento oscilante

El muestreador TEOM (siglas en inglés, Tapered - Element Oscillating Microbalance) mide la cantidad de masa recolectada de una muestra de aire a una velocidad casi continua. Las partículas se recolectan en un filtro colocado en el extremo de un elemento puntiagudo oscilante, que tiene su otro extremo fijo.

La frecuencia de oscilación del elemento cambia en proporción directa a la masa medida que se acumula en el filtro. La cantidad de masa en la muestra recolectada se calcula a partir del cambio en la frecuencia del elemento en un período de tiempo fijo. El control de la tasa de flujo se hace mediante 2 controladores de flujo másico: uno para el flujo de la muestra, desde 1 a 3 litros estándar por minuto y el otro para un flujo auxiliar para cumplir con las especificaciones de diseño de la entrada de muestra (16,7 L/min). La concentración de partículas se determina a partir de la masa recolectada, la tasa de flujo de la muestra y el tiempo de recolección de muestra. La tecnología de microbalanza de elemento oscilante permite hacer determinaciones muy precisas, mejor que las microbalanzas convencionales.

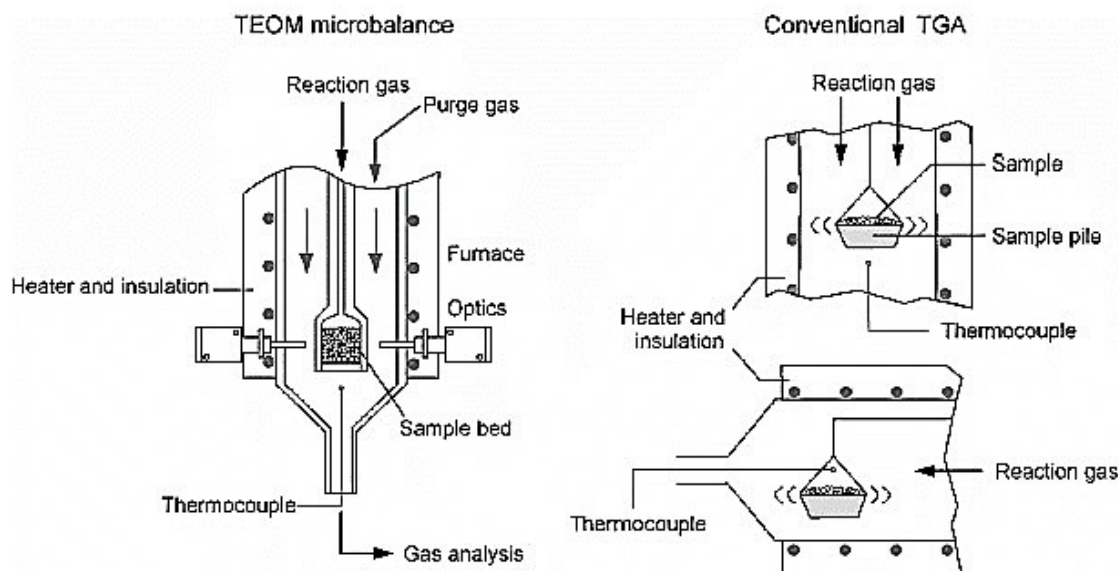


Figura 16: Esquema comparativo entre una microbalanza TEOM con una microbalanza termo gravimétrica convencional [23].

b) Atenuación de radiación Beta

En este tipo de equipos el aire del ambiente se introduce al sistema mediante una bomba de succión, depositando las partículas en el filtro (una cinta carrete de fibra de vidrio) de manera intermitente, es decir, que el impacto de la masa de partículas en el medio filtrante se realiza en periodos de tiempo previamente establecidos por el usuario y que pueden ir desde una hasta veinticuatro horas o inclusive cuando el filtro se sature.

Se hace pasar radiación beta de bajo nivel a través de la cinta y las partículas depositadas. La capa de partículas, que va en aumento, reduce la intensidad del haz de radiación beta en la sección, la cual es medida por una cámara de ionización como detector.

La señal eléctrica de salida es proporcional a la masa real muestreada. La concentración se calcula a partir del aumento temporal de la masa de partículas. Algunos de estos monitores usan ciclos de medición, en los cuales el filtro con la muestra se transporta automáticamente para ser medida. Cada ciclo empieza cuando se coloca una sección limpia de cinta en la posición de muestreo. Otros son capaces de medir la masa y la concentración de las partículas en el filtro de manera continua, ya que la recolección y la medición se hacen simultáneamente en el mismo segmento del filtro.

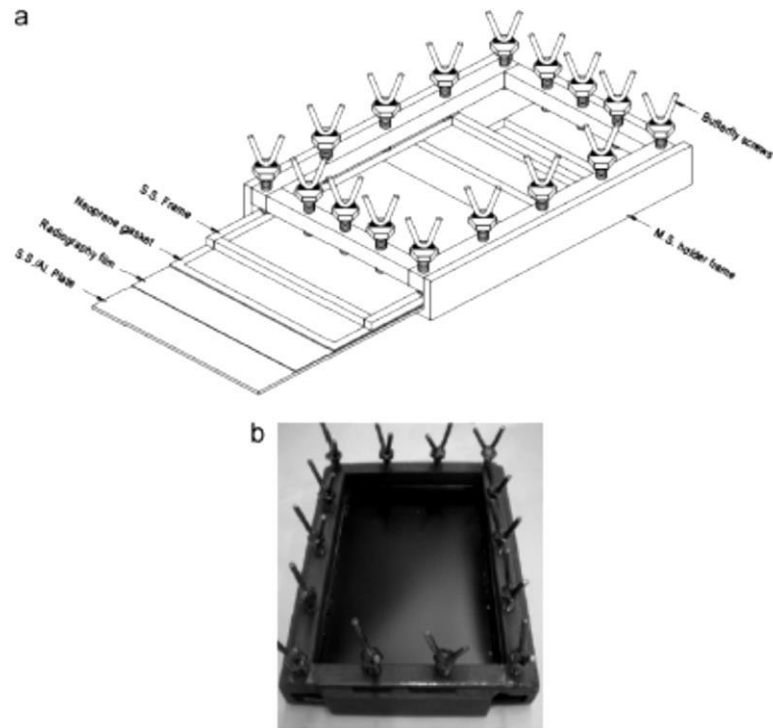


Figura 17: (a) diagrama esquemático de un detector de radiación beta de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, (b) fotografía real del detector [23,24]

CAPÍTULO 3

ESTADO DEL ARTE DE SENSORES DE GASES

Para realizar la medición de gases y vapores en el ambiente podemos utilizar diferentes tipos de instrumentos. No existe sensor específico 100% selectivo a un único gas, para lo cual, necesitaríamos usar técnicas analíticas. Existen dos tipos principales de instrumentos de medida: analizadores y monitores de lectura directa.

3.1. ANALIZADORES: INSTRUMENTOS COLORIMÉTRICOS

Es uno de los métodos más extendidos por su sencillez, facilidad de utilización y por la amplia gama de contaminantes que abarcan. Se basan en el cambio de color que sufre una sustancia al reaccionar con un contaminante determinado. Entre esta clase de instrumentos los más utilizados son los **tubos colorimétricos**. Se basan en el cambio de color que sufre el tubo al reaccionar la sustancia de su interior con el contaminante que se desea medir. La longitud de la mancha marca la concentración de contaminantes según el volumen de aire que ha circulado.

a) Características principales

- Cualitativos y cuantitativos
- Sofisticados, caros, precisos, requiere personal calificado,
- Tiempo de respuesta elevado, gran tamaño

b) Ventajas

- Sencillo
- Fácil uso
- Abarca una amplia gama de contaminantes

c) Limitaciones

- Precisión: La precisión de los tubos es función en gran medida de la técnica de fabricación. En general, ofrecen un coeficiente de variación entre el 5 y el 40% de su lectura.
- Interferencias: Frecuentemente no son lo suficientemente específicos y la presencia de otros contaminantes lo hacen susceptible de alterar la extensión y el color de la capa coloreada. Por ello es importante conocer previamente las sustancias existentes en el ambiente.
- Condiciones ambientales: Las temperaturas frías provocan variaciones de color y las temperaturas altas influyen en el volumen muestreado pudiendo producir, en ambos casos, alteraciones en la lectura del color y por lo tanto, de la medición.

d) Aplicaciones

En la actualidad pueden determinarse más de cien contaminantes diferentes con tubos colorimétricos específicos. Sus **aplicaciones prácticas** son las siguientes:

- Determinación en ambientes cerrados o peligrosos
- Detección rápida de focos de contaminación
- Estudios preliminares
- Evaluación ambiental de sustancias previamente conocidas
- Determinaciones de concentraciones esporádicas
- Determinaciones puntuales de concentraciones

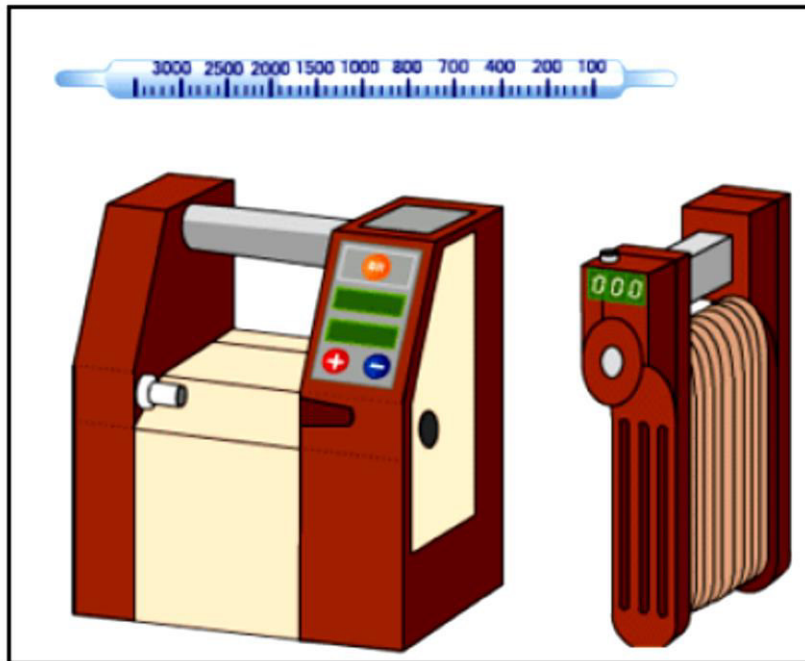


Figura 18: Esquema y puesta en marcha de los instrumentos colorimétricos [25]

3.2. SISTEMAS DE MONITORIZACIÓN: MONITORES DE LECTURA DIRECTA

Son equipos en los que **la medición se realiza en el propio instrumento**, obteniéndose la concentración del contaminante a partir de la lectura reflejada en un dial (superficie graduada sobre la cual se mueve un indicador), visualizador o indicador. Además pueden disponer de alarmas programadas que avisen de situaciones peligrosas cuando las concentraciones de contaminantes lleguen a un determinado nivel, realizar mediciones puntuales o de larga duración, etc.

a) Características principales

- Los monitores están constituidos por un sensor, que al encontrarse en contacto con el gas a medir, genera una señal eléctrica que es registrada en un dial y que se transforma en unidades de concentración del gas presente en el ambiente.
- Con la ayuda de una bomba de aspiración, normalmente incorporada en los monitores de lectura directa y una sonda se pueden realizar mediciones desde el exterior de lugares cerrados o de difícil acceso antes de entrar a realizar los trabajos (espacios confinados: alcantarillas, cisternas, silos, pozos, arquetas, galerías, etc.).
- Robustos, uso en zonas peligrosas, duraderos, fáciles y baratos
- Aplicables en monitorización de calidad del aire

b) Ventajas

- No implica un gasto adicional en el análisis de las muestras
- El resultado de la medición es inmediato
- Da valores puntuales o para largos períodos

c) Limitaciones

- Elevado coste del equipo
- Posibilidad de interferencias (sensibilidad cruzada)
- Errores de interpretación (la interpretación de los resultados debe realizarse por personal experto)

d) Aplicaciones

- Evaluaciones y controles preliminares
- Localización de focos de contaminación
- Estimación del posible riesgo para la salud

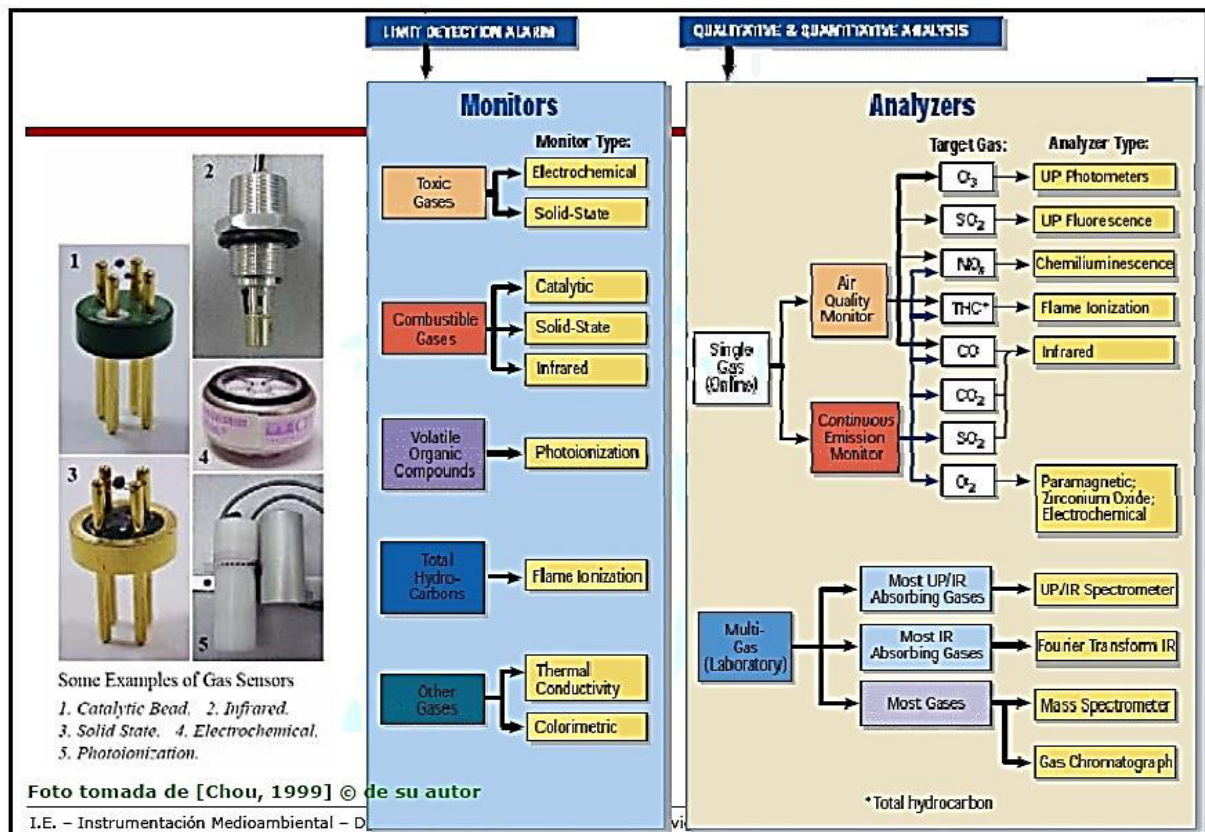


Figura 19: Comparación de los tipos de instrumentos de medición de gases y otras técnicas similares [26]

3.3. TIPOS DE SENSORES DE LOS MONITORES DE LECTURA DIRECTA

- sensores electroquímicos
- sensores catalíticos
- sensores infrarrojos y de estado sólido
- sensores térmicos
- sensores electromagnéticos

3.3.1. Criterios de selección de los sensores electroquímicos

Proceso de selección

- Definir el objetivo (realista): Gases y rango de sensores (en exceso).
- Determinar otros gases presentes: Si el fabricante no ha operado en presencia de esos gases, implica decidir sobre selectividad y especificidad aceptables.
- Determinar rango de temperaturas de operación: Operativo en las siguientes condiciones; invierno/verano, noche/día. Problemas de humedad (sin variaciones rápidas).
- Determinar especificación de humedad: Problema de condensación en sensores no calentados.
- Determinar si existen condiciones de gas permanentemente presente.

3.3.2. Sensores electroquímicos

Se basan en la medida de una corriente que se establece entre dos electrodos del sensor cuando el gas a medir reacciona electroquímicamente con el electrodo de trabajo. Estos sensores contienen una membrana porosa, normalmente PTFE o un sistema capilar, que permite al gas difundirse en la celda del sensor que contiene el líquido o gel electrolítico y los electrodos. La configuración de los sensores varía según los fabricantes y según el gas a medir.

A. Funcionamiento

En el caso de los sensores electroquímicos el gas se difunde en la celda del sensor que contiene un electrólito y dos electrodos. Cuando el gas entra en contacto con el electrólito se crea una corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo que hace variar la diferencia de potencial entre ambos. Esta variación de la señal eléctrica se mide y amplifica siendo proporcional a la concentración del gas presente.

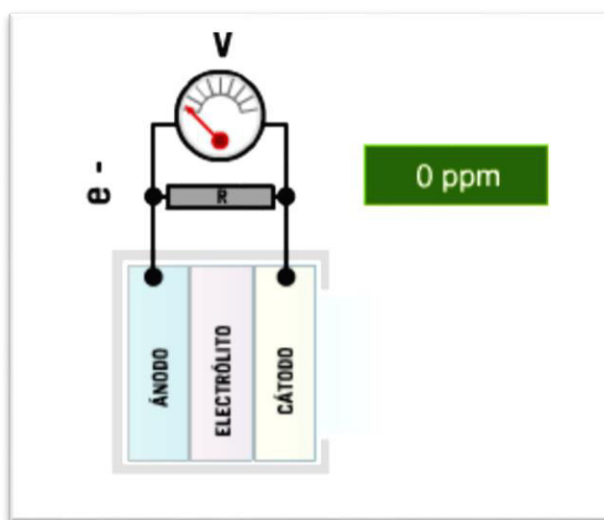


Figura 20: Esquema de un sensor electroquímico [27]

3.3.3. Tipos de sensores electroquímicos

- **Sensores de modificación de la corriente eléctrica:** miden concentraciones de gases (disuelto en el electrolito) mediante la existencia de un orificio que controla el volumen de gas analizado. Al paso de aire contaminado, se modifica el valor de la resistencia entre los dos electrodos, por tanto también lo hace el valor de la intensidad. Estas modificaciones son muy bajas, por lo que necesita ser amplificada la señal. Esto es una ventaja para la aplicación de estos sensores en lugares con riesgo de explosión, ya que los hace intrínsecamente seguros.

Estos sensores son bastante específicos para cada gas, aunque en algunos casos se utilizan catalizadores para evitar posibles interferencias de otros gases presentes (sensibilidad cruzada). Algunos gases que se pueden medir (en ppm) con estos sensores son: CO, NH₃, H₂S, NO, NO₂, SO₂, HCl, Cl₂, etc.

- **Sensores de variación de diferencia de potencial:** miden presiones parciales de los gases y la reacción electroquímica se controla a través de una membrana (caso del O_2). La exposición del sensor al aire contaminado modifica la estructura química del electrolito en función de la presión parcial del gas (Ej. O_2) existente en el aire medido, se crea una diferencia de potencial, una corriente entre el cátodo, (donde se reduce el O_2 ; $O_2 + 2 H_2O + 4e^- \rightarrow 4 OH^-$) y el ánodo. Después se amplifica la señal, dando el % del gas medido. Por ejemplo medición de % O_2 , H_2 , etc.

CAPÍTULO 4

SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS

La plataforma Arduino está compuesta por hardware y software, la cual está basada en un micro controlador con entradas y salidas, tanto analógicas como digitales. Esta plataforma tiene la característica de ser un sistema abierto, lo que significa que su diseño y distribución son libres, es decir, se puede utilizar sin ninguna licencia previa. También, están disponibles los archivos de diseños (CAD), que permite que cualquier usuario pueda adaptarlo a sus necesidades específicas. Otra ventaja del Arduino es su compatibilidad con los sistemas operativos Windows, MacOS y Linux, que a diferencia del entorno de otros microcontroladores están limitados a Windows.

Arduino puede personalizarse con nuevas funcionalidades, por lo que esta plataforma facilita el desarrollo de aplicaciones en distintas áreas de la electrónica. Actualmente, está orientado a usuarios no programadores, que utiliza un lenguaje sencillo y fácilmente de entender. Con este propósito, esta plataforma resulta muy útil en el sistema de medición de gases en tiempo real desarrollado en el presente trabajo de tesis.

4.1. Arduino Due: Generalidades

El Arduino Due es una placa electrónica basado en un micro controlador núcleo ARM (Ordenador con Conjunto Reducido de Instrucciones) de 32 bits. Cuenta con 54 pines digitales de entrada / salida (de los cuales 12 se pueden utilizar como salidas por modulación por ancho de pulsos), 12 entradas analógicas, 4 UARTs (puertos serie de hardware), un reloj de 84 MHz, una conexión capaz USB OTG, 2 DAC (de digital a analógico), 2 TWI (interfaz de dos cables), un conector de alimentación, una cabecera de SPI (Serial Peripheral Interface), un encabezado JTAG (prueba de acción de grupo mixto), un botón de reinicio y un botón de borrado.

Advertencia: A diferencia de la mayoría de las placas Arduino, la placa Arduino Due funciona a 3,3V. La tensión máxima que los pines de E / S pueden tolerar es 3,3V. La aplicación de tensiones superiores a 3,3 V a cualquier pin de E / S podría dañar la placa.

La placa contiene todo lo necesario para apoyar el micro controlador; basta con conectarlo a un ordenador con un cable micro-USB o de alimentación con un adaptador de CA a CC o una batería para empezar. El Due es compatible con todos los escudos de Arduino que funcionan a 3,3 V y cumplan con el estándar 1,0 Arduino.

4.2 Especificaciones técnicas del Arduino Due

Arduino Due es la primera placa electrónica basada en un micro controlador de 32 bits, con la cual mejora las capacidades de las versiones antecesoras tales como el modelo UNO y Leonardo, las cuales trabajan a 8 bits.

CARACTERÍSTICA	DESCRIPCION
Microcontrolador	AT91SAM3X8E
Tensión de funcionamiento	3,3V
Voltaje de entrada (recomendado)	7-12V
Voltaje de entrada (límites)	6-16V
E / S digitales prendedores	54 (de los cuales 12 proporcionan salida PWM)
Pines de entrada analógica	12
Pines de salida analógicas	2 (DAC)
Corriente total de salida de CC en todas las líneas de E / S	130 mA
Corriente CC para Pin 3.3V	800 mA
Corriente DC 5V para el Pin	800 mA
Memoria flash	512 KB todo disponible para las aplicaciones de usuario
SRAM	96 KB (dos bancos: 64KB y 32KB)
Velocidad de reloj	84 MHz
Longitud	101,52 mm
Anchura	53,3 mm
Peso	36 g

Tabla 7: Detalle de especificaciones técnicas*

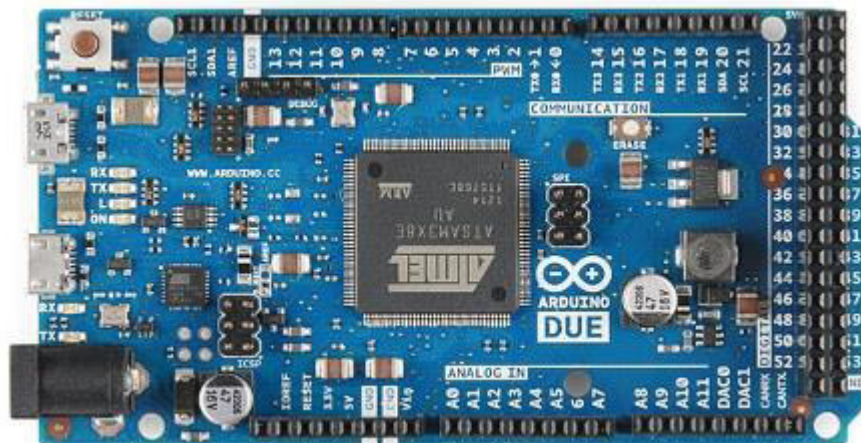


Figura 21: Vista frontal de la placa Arduino Due **

*<https://www.arduino.cc/en/Main/ArduinoBoardDue>

**Foto tomada de: <https://www.unocero.com/2012/10/24/nueva-tarjeta-arduino-due/>

RX y TX LED en el tablero parpadean cuando se están transmitiendo datos a través del micro controlador ATmega16U2 y conexión USB al ordenador (pero no para la comunicación en serie de los pines 0 y 1).

El puerto USB nativo está conectado al SAM3X. Permite comunicación serial mediante el puerto USB. Esto permite utilizar una conexión serial con el monitor serial u otras aplicaciones en el ordenador. Esto también permite a Due emular un teclado o ratón USB. Para más información consultar las páginas de documentación de la librería **Mouse and Keyboard**.

El puerto USB nativo puede usarse como host USB para conectar periféricos como teclados y smartphones.

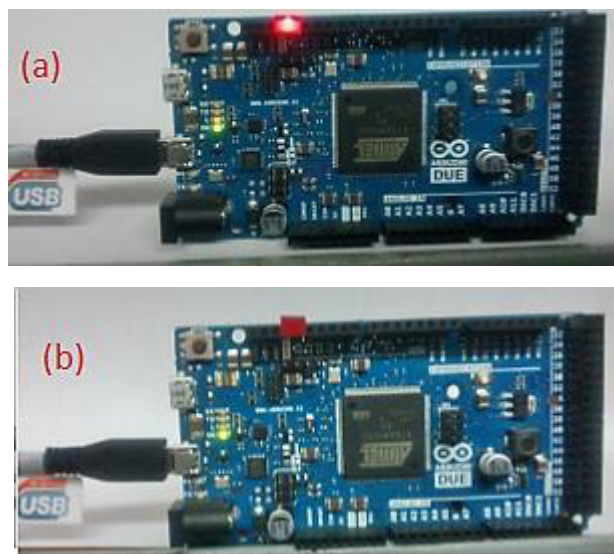


Figura 23: (a) led activado, programa “blink”; (b) led desactivado después de 1s [28]

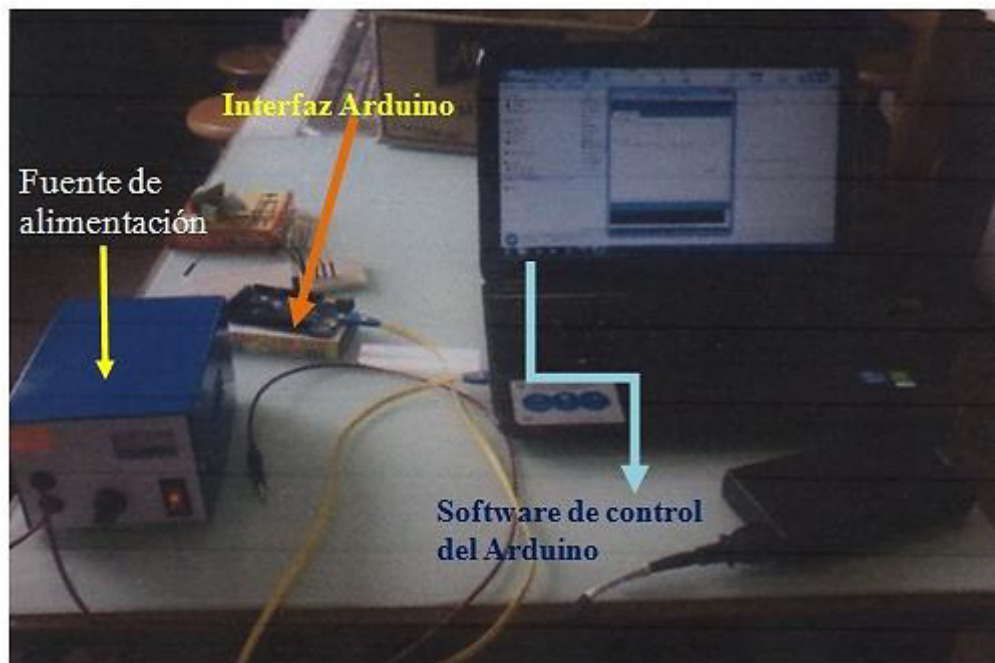


Figura 24: Sistema de alimentación y toma de datos

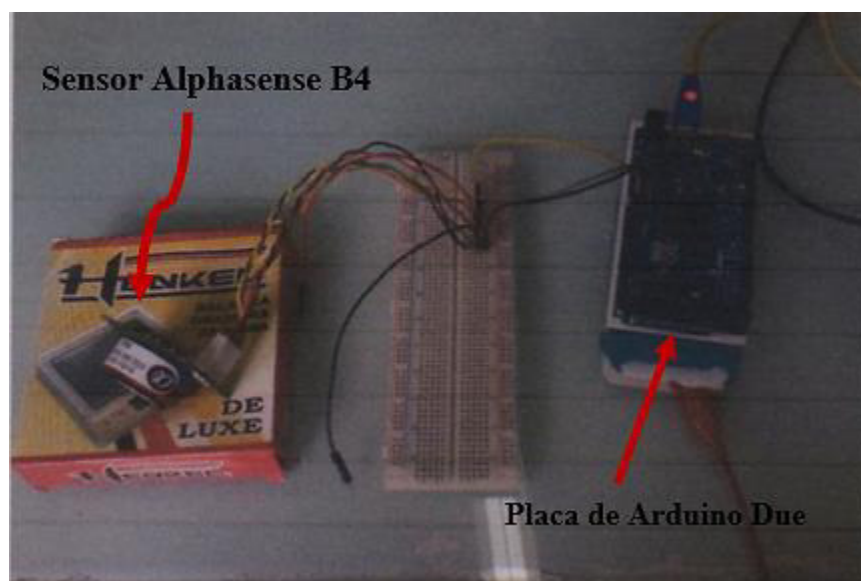


Figura 25: Transmisión de datos y utilización de la tarjeta Arduino Due

4.4.Programación del sistema de datos

Para poder obtener los datos que son registrados con los sensores de gases Alphasense a partir de la tarjeta Arduino Due, se programa un software controlador y un sistema de adquisición de datos.

Los programas se implementan haciendo uso del entorno de programación de Arduino, el cual está basado en el lenguaje de programación C/C++. Un programa en Arduino, se le conoce como “*sketch*” y se divide en tres partes fundamentales: *estructura*, *valores* (variables y constantes), y *funciones*. La estructura básica de programación de Arduino es bastante simple, divide la ejecución en dos partes: “*setup*” y “*loop*”. “*Setup()*” constituye la preparación del programa y “*loop()*” es la ejecución.

A continuación se muestra el software de programación utilizado inicialmente para un sensor de gas contaminante Alphasense:

```
long OP1,OP2;

OP1PROM,OP2PROM;

float VOP1,VOP2;

int i=0;

int t_sec = 10;

void setup() {

  Serial.begin(115200);

  analogReadResolution(12);

}

void loop() {

  OP1=0;

  OP2=0;

  for (i=0;i<100;i++) {

    OP1 += analogRead(0);

    OP2 += analogRead(1);

  }

  OP1PROM = OP1 / 100.0;

  OP2PROM = OP2 / 100.0;

  VOP1 = OP1PROM * 3.3 / 4.095;

  VOP2 = OP2PROM * 3.3 / 4.095;

  Serial.print(VOP1);

  Serial.print(" - ");

  Serial.println(VOP2);

  for (i=0;i<t_sec;i++) delay(1000);

}
```

CAPÍTULO 5

EVALUACIÓN DEL SENSOR ELECTROQUÍMICO Y MUESTREO

5.1. SENSORES DE GASES

Los componentes básicos de un sensor electroquímico son un electrodo de trabajo (que detecta), un contra electrodo y generalmente también un electrodo de referencia. Estos se encuentran dentro de la carcasa del sensor y en contacto con un líquido electrolítico. El electrodo de trabajo está en la cara interna de una membrana de teflón que es porosa al gas pero impermeable al líquido electrolítico.

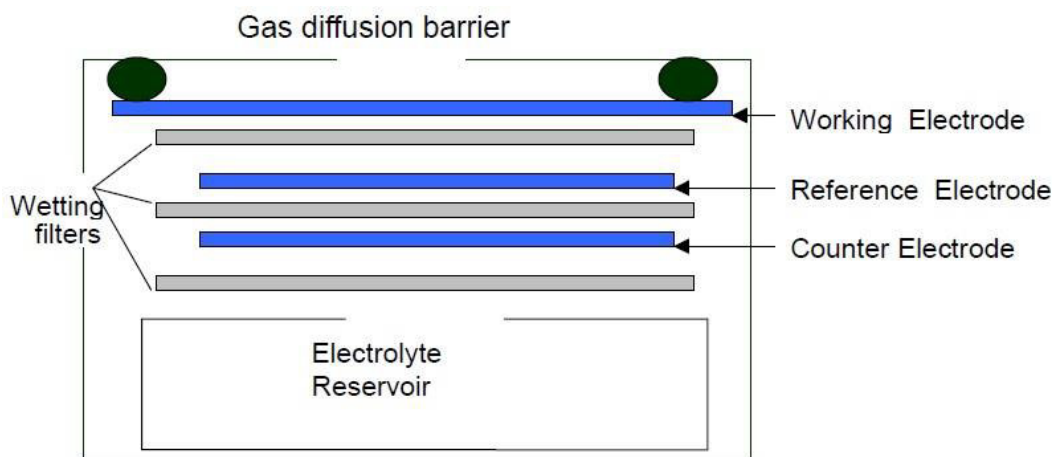


Figura 26: Principales componentes de los sensores electroquímicos [29]

Tres tiras de metal conectan cada electrodo a los tres pasadores de fuera del cuerpo del sensor. El electrodo de trabajo (también llamado el electrodo de detección) está diseñado para optimizar la oxidación o reducción del gas tóxico. Este electrodo permite que el gas entre en contacto con el electro catalizador y electrolito para crear una interface con tres fases: gas, líquido y sólido.

Los otros dos electrodos en la celda electrolítica; el contraelectrodo y el de referencia por lo general tienen una composición química similar a la del electrodo de trabajo.

5.1.1. Fundamentos

El electrolito de la celda proporciona contacto eléctrico-iónico entre los electrodos, por lo general con la ayuda de separadores hidrófilos para permitir el transporte capilar del electrolito que es el ácido sulfúrico por lo general entre 3M y 7M. El electrodo de trabajo es la superficie en la que la oxidación electroquímica

(CO, H₂S, NO, SO₂) y reducción (NO₂, Cl₂) se produce. Un catalizador de alta área superficial se utiliza para optimizar el rendimiento del sensor, lo que resulta con una alta capacitancia del sensor; entre 50 a 200mF, lo que conlleva mejora en la susceptibilidad a las interferencias electromagnéticas.

El gas se propaga hacia el sensor a través de una membrana hasta llegar al electrodo de trabajo. Cuando el gas alcanza este electrodo, se produce una reacción electroquímica: una oxidación o una reducción, según el tipo de gas. Por ejemplo, el monóxido de carbono se oxida y se forma dióxido de carbono, y el oxígeno puede reducirse a agua. En una reacción por oxidación, se produce un flujo de electrones desde el electrodo de trabajo hacia el contra electrodo a través del circuito exterior. Por otro lado, en una reacción por reducción, el flujo de electrones toma el camino inverso, es decir, desde el contra electrodo hacia el electrodo de trabajo [30,31, 32].

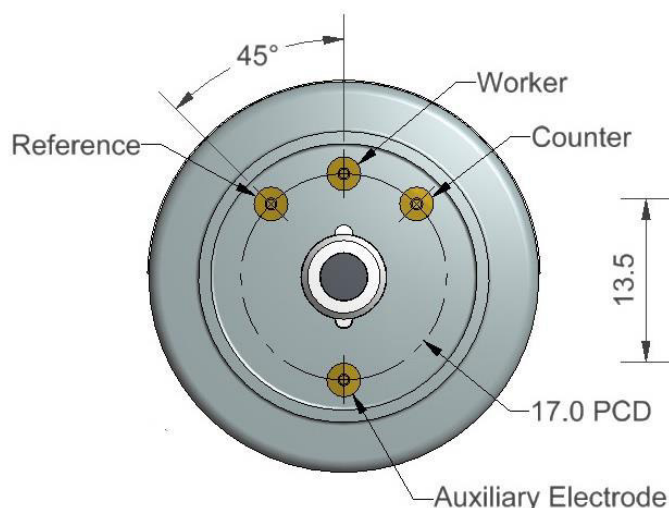


Figura 27: Vista aérea de los electrodos que conforman el sensor

Este flujo de electrones produce una corriente eléctrica proporcional a la concentración de gas. Los componentes electrónicos del instrumento detectan y amplifican esta corriente y clasifican el resultado según la calibración de la unidad. El instrumento muestra la concentración de gas, por ejemplo, en partes por millón (ppm) para los sensores de gases tóxicos.

Los sensores electroquímicos adecuados para determinar el contenido de oxígeno y los constituyentes nocivos del aire tales como CO, SO₂ o NO_x, funcionan basándose en el principio de la valoración potenciométrica sensible a los iones.

Los sensores están rellenos con un electrolito acuoso, específico para la tarea, en el que están dispuestos dos o tres electrodos, igualmente combinados específicamente, entre los que hay un campo eléctrico. Los sensores están sellados del exterior mediante membranas permeables al gas.

El diseño específico y el funcionamiento de los sensores difieren según el componente del gas a medir, como se muestra a continuación:

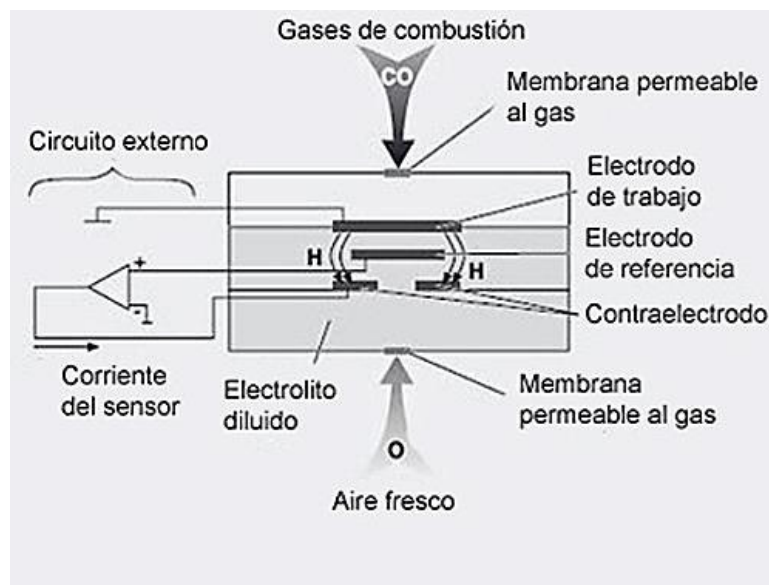


Figura 28: Esquema típico de un sensor de tres electrodos [33]

5.1.2. Sensores para CO, SO₂ y NO_x (sensor de tres electrodos)

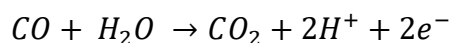
Para componentes del gas tales como CO, SO₂ o NO_x, se usan sensores con tres electrodos.

El funcionamiento se explica basándonos en un sensor de CO; cómo se aplica esto a los otros componentes se puede ver a partir de las ecuaciones de reacción.

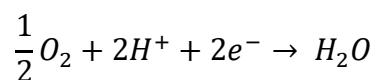
Las moléculas de monóxido de carbono (CO) pasan a través de la membrana permeable al gas, luego se dirigen al electrodo de trabajo donde se forman iones H⁺ como consecuencia de una reacción química. Estos migran en el campo eléctrico al contraelectrodo, donde se genera un flujo de corriente en el circuito externo mediante otra reacción química desencadenada por el oxígeno (O₂) del aire puro, también aportado. El tercer electrodo (electrodo de referencia) sirve para estabilizar la señal del sensor.

Ejemplos reacciones en los sensores

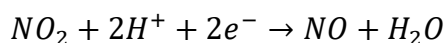
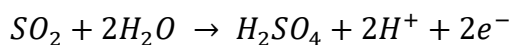
Ánodo:



Cátodo:



Otras ecuaciones de reacción:



5.2. SENSORES GASES TÓXICOS DE 4 ELECTRODOS

Los sensores Alphasense tipo B4 y A4 están diseñados específicamente para la detección de baja concentración de gas; partes por billón (ppb). Además de los electrodos de trabajo, de referencia y contraelectrodo, los sensores B4 y A4 se compone de un cuarto electrodo auxiliar, que se utiliza para corregir los cambios de corriente a cero.

Los sensores electroquímicos Alphasense de gases tóxicos son unidades que contienen una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) o carbonato de propileno, politetrafluoroetileno (PTFE), policarbonato (PC), Polímero Noryl y pequeñas cantidades de carbono (C), platino (Pt) y otros metales preciosos.

Los sensores de gases tóxicos Alphasense son células electroquímicas que operan en el modo amperométrico. Generan una corriente que es linealmente proporcional al volumen fraccional del gas tóxico.

GAS	Nuevo sensor o después de un largo período de retiro (Horas)	Después de una breve eliminación por ejemplo para el reemplazo (Minutos - menos que se indique)
H ₂ S	2	10
CO	2	10
SO ₂	2	10
NO	12	12 Horas
NO ₂	2	10
Cl ₂	2	10
O ₃	2	10

Tabla 8: Tiempo de estabilización para los sensores de gases tóxicos cuando se conecta por primera vez *

A. Efectos de la temperatura

Los sensores de gases electroquímicos son sensibles a la temperatura ambiente. Tanto la sensibilidad (expresado como nA / ppm) y la corriente cero (expresada como ppm equivalente o nA) cambian con la temperatura. Las fichas técnicas individuales especifican la tolerancia de la dependencia de la temperatura a -20 ° C y + 50 ° C, por lo tengan presente a la hora de establecer las correcciones de software.

B. Humedad

La humedad causa picos de corriente, que se desintegran en unos 10 minutos. Tenga en cuenta que los saltos son primero positivo y luego negativos con disminución de humedad, y caso contrario con un aumento de la humedad.

*http://www.alphasense.com/WEB1213/wp-content/uploads/2013/07/AAN_104.pdf

C. Presión

Cuando se expone a un cambio de presión positiva, los sensores tóxicos muestran un rápido pico de corriente positiva, ocasionando una salida constante.

5.3. MUESTREO DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS

La medición de contaminantes atmosféricos se puede lograr a través de diversos métodos que se agrupan de acuerdo a sus principios de medición en:

- Muestreo pasivo
- Muestreo con Bioindicadores
- Muestreo activo
- Método automático
- Método óptico de percepción remota.

A. **Muestreo pasivo**

Este método de muestreo colecta un contaminante específico por medio de su adsorción y/o absorción en un sustrato químico seleccionado. Después de su exposición por un periodo adecuado de muestreo, que puede variar desde una hora hasta meses o inclusive un año, la muestra se regresa al laboratorio donde se realiza la desorción del contaminante para ser analizado cuantitativamente. Los equipos utilizados se conocen como muestreadores pasivos que se presentan en diversas formas y tamaños, principalmente en forma de tubos o discos.

Ventajas: Simplicidad en la operación y bajo costo (no requiere energía eléctrica).

Desventajas: No desarrollados para todos los contaminantes, sólo proporcionan valores promedios con resoluciones típicas semanales o mensuales; no tienen gran exactitud (sirven solo como valor referencial), en general requieren de análisis de laboratorio.

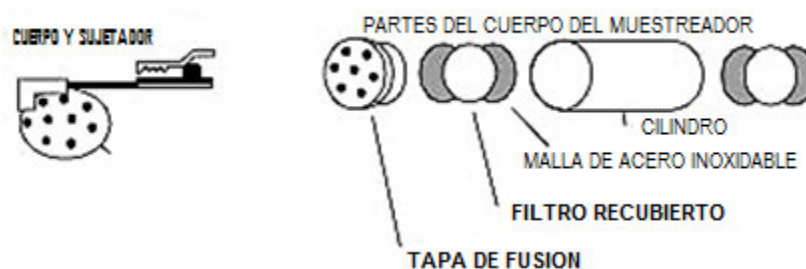


Figura 29: Diagrama de las partes del muestreador pasivo Ogawa [34]

B. **Muestreo con Bioindicadores**

Este método implica el uso de especies vivas generalmente vegetales, como árboles y plantas, donde su superficie funge como receptora de contaminantes. Sin embargo, a pesar de que se han desarrollado guías sobre estas metodologías,

todavía quedan problemas no resueltos en cuanto a la estandarización y armonización de estas técnicas.

Se ha mostrado gran interés en el uso de bioindicadores para estimar algunos factores ambientales entre los que se incluye la calidad del aire, particularmente en la investigación de sus efectos. Tal es el caso del uso de la capacidad de la planta para acumular contaminantes o la estimación de los efectos de los contaminantes en el metabolismo de la planta, o en la apariencia de la misma, entre otros.

Ventajas: Muy bajo costo, útiles para identificar la presencia y efectos de algunos contaminantes.

Desventajas: Problemas con la estandarización de las metodologías y procedimientos; algunos requieren análisis de laboratorio.

C. Muestreo activo

Requiere de energía eléctrica para succionar el aire a muestrear a través de un medio de colección físico o químico. El volumen adicional de aire muestreado incrementa la sensibilidad, por lo que pueden obtenerse mediciones diarias promedio. Los muestreadores activos se clasifican en burbujeadores (gases) e impactadores (partículas); dentro de estos últimos, el más utilizado actualmente es el muestreador de alto volumen “High- Vol” (para PST, PM10 y PM2,5).

Ventajas: Fácil de operar, muy confiables y costo relativamente bajo (requieren energía eléctrica).

Desventajas: No se aprecian los valores mínimos y máximos durante el día, sólo promedios generalmente de 24 horas; requieren de análisis de laboratorio.

D. Método automático

Estos métodos son los mejores en términos de la alta resolución de sus mediciones, permitiendo llevar a cabo mediciones de forma continua para concentraciones horarias y menores. El espectro de contaminantes que se pueden determinar va desde los contaminantes criterios (PM10-PM2.5, CO, SO₂, NO₂, O₃) hasta tóxicos en el aire como mercurio y algunos compuestos orgánicos volátiles.

Las muestras colectadas se analizan utilizando una variedad de métodos los cuales incluyen la espectroscopia y cromatografía de gases. Además, estos métodos tienen la ventaja de que una vez que se carga la muestra al sistema nos da las lecturas de las concentraciones de manera automática y en tiempo real.

Los equipos disponibles se clasifican en: analizadores automáticos y monitores de partículas. Los analizadores automáticos se usan para determinar la concentración de gases contaminantes en el aire, basándose en las propiedades físicas y/o químicas de los mismos. Los monitores de partículas se utilizan para determinar la concentración de partículas suspendidas principalmente PM10 y PM2,5.

Ventajas: Valores en tiempo real, alta resolución; concentraciones máximas y mínimas; permite por la detección de valores máximos en tiempo real establecer situaciones de alerta para implantar las respectivas medidas de contingencia.

Desventajas: Costo elevado de adquisición y operación; requieren personal capacitado para su manejo; requieren mantenimiento y calibración constantes.

E. Método óptico de percepción remota

Los métodos ópticos de percepción remota: se basan en técnicas espectroscópicas.

Transmiten un haz de luz de una cierta longitud de onda a la atmósfera y miden la energía absorbida. Con ellos es posible hacer mediciones, en tiempo real, de la concentración de diversos contaminantes. A diferencia de los monitores automáticos, que proporcionan mediciones de un contaminante en un punto determinado en el espacio, pueden proporcionar mediciones integradas de multicomponentes a lo largo de una trayectoria específica en la atmósfera (normalmente mayor a 100 m). Los equipos utilizados se conocen como sensores remotos.

Ventajas: Valores en tiempo real, alta resolución; útiles para mediciones de emisiones de fuentes específicas, de multicomponentes y para mediciones verticales en la atmósfera.

Desventajas: Costo de adquisición muy elevado; requieren personal altamente capacitado para su operación y calibración; no son siempre comparables con los analizadores automáticos convencionales.

Percepción remota ...

Un instrumento de percepción remota mide la radiación reflejada o emitida

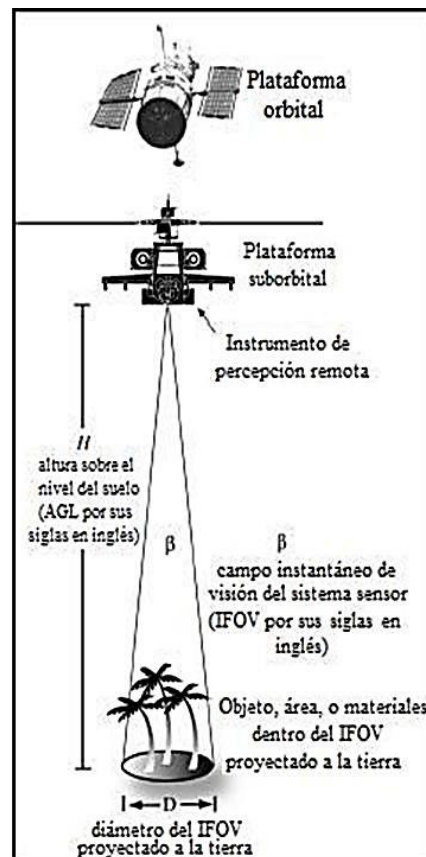


Figura 30: Instrumento óptico de percepción remota [35]

CAPÍTULO 6

OBTENCIÓN DE GASES CONTAMINANTES Y CÁMARA DE REACCIÓN

6.1. OBTENCIÓN DE GASES CONTAMINANTES

Los primeros ensayos fueron realizados para probar la efectividad de la síntesis de los gases contaminantes, que son los estudiados en esta tesis. Estas pruebas iniciales sirvieron para diseñar sistemas apropiados y a escala micro para la inyección directa al sistema de adquisición de datos.

6.1.1. Reactivos

- Ácido clorhídrico(concentrado PA,J.T.Baker), ácido sulfúrico(concentrado PA,J.T.Baker), ácido nítrico(concentrado PA,J.T.Baker), ácido fórmico(concentrado PA, Merck), ácido acético(concentrado PA,Merck), ferrocianuro de potasio(PA,Merck), bicarbonato de sodio(PA,Sigma Aldrich); óxido de calcio(PA,Merck), tiosulfato de sodio(PA,Sigma Aldrich), tiosulfato de sodio(PA,Merck), cloroformo(QP,Merck), sulfuro de hierro (II)(PA,Merck), hidróxido de sodio(PA,Flucka), zinc y cobre se usaron en grado reactivo.

6.1.2. Materiales y equipos

- Tubos de desprendimiento
- Matraces de desprendimientos
- Tapones de jebe n°4,5,6 y 7
- Tubos de ensayo con tapas
- Pera de decantación de 60mL
- Jeringas 5mL

A. Monóxido de nitrógeno

En un matraz de desprendimiento de gases se colocó 3g de cobre en virutas, con 40mL de HNO₃ 8N. Se condujo a través de un frasco lavador que contiene una solución saturada de ferrocianuro de potasio en ácido acético 0,1N. Los vapores obtenidos inicialmente pardos se decoloran a medida que se va expulsando el aire. Se recogió en 2 tubos el gas incoloro obtenido.

Reacción Química:

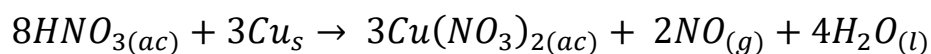




Figura 31: Montaje experimental de obtención de NO

B. Dióxido de nitrógeno

En un matraz de desprendimiento de gases se colocó virutas de cobre (0,5g) y se agregó gota a gota desde una pera de decantación 5mL de HNO_3 (cc). Se llenaron dos tubos de ensayo con el gas producido y se tapan herméticamente.

Reacción Química:

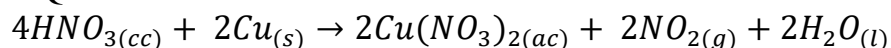


Figura 32: Montaje experimental para la obtención de NO_2

C. Monóxido de carbono

En un matraz de desprendimiento se vertieron 5 mL de H_2SO_4 (cc) y se sujetó el matraz al soporte. En la pera de decantación se colocó 5mL de ácido fórmico (HCOOH (cc)), sobre el matraz.

D. Dióxido de azufre

Se colocó en un tubo de ensayo grande 0,1g de azufre y se adicionó 1mL de H_2SO_4 (cc). Se tapó el tubo con un tapón que tiene conectado un tubo de desprendimiento, en cuyo extremo se colocó un tubo para recoger el gas de SO_2 . Se sujetó con una pinza de madera el tubo de prueba en posición inclinada y se calentó.

Reacción Química:

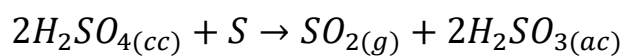


Figura 33: Montaje experimental para la obtención de SO_2

E. Sulfuro de hidrógeno

Se colocó en un tubo de ensayo grande 0,1g de azufre y se adicionó 1mL de parafina en barra. Se tapó el tubo con un tapón que tiene conectado un tubo de desprendimiento, en cuyo extremo se colocó un tubo para recoger el gas de H_2S . Se sujetó con una pinza de madera el tubo de prueba en posición inclinada y se calentó.



Figura 34: Obtención de H_2S , desprendimiento de gases contaminantes

F. Síntesis de O₃

Generador de Ozono

Un **generador de ozono** [36], (ozonizador) es capaz de producir ozono (una molécula triatómica que contiene tres átomos de oxígeno) artificialmente, mediante la generación de una alta tensión eléctrica (llamada "Efecto corona") que produce ozono, y, colateralmente, iones negativos. La generación de ozono tiene aplicación en la eliminación de malos olores y desinfección del aire, en el tratamiento y purificación de aguas, y en electro medicina -ozonoterapia.

El ozono no puede ser almacenado ni transportado -es mucho menos estable que el oxígeno diatómico - como otros gases industriales. El motivo es que rápidamente se reconvierte en oxígeno, y por ello debe ser producido en el lugar en donde será empleado. Los generadores más comunes son los que trabajan por medio del efecto corona, con frecuencias que van de 600 Hz hasta 2 kHz, y con voltajes que oscilan entre los 4 kV y 20 kV. El factor dominante que origina la generación de ozono, es la temperatura del gas vector que es controlada por el agua de enfriamiento; cuanto más fría es el agua, mejor es la síntesis del ozono; en las típicas condiciones industriales, la mayor parte de la energía se disipa en calor, que debe neutralizarse por un muy eficiente flujo de agua. Debido a la alta reactividad del ozono, sólo unos pocos materiales pueden ser usados para entrar en contacto con él; entre estos estarían el acero inoxidable 316L, el vidrio, PVDF, EPDM, PVC. Sus propiedades antisépticas son de aplicación tanto a nivel doméstico como industrial, estando demostradas y certificadas por laboratorios.

Desde hace años gracias a que se puede trabajar en alta frecuencia y al avance de la electrónica se ha pasado de utilizar grandes transformadores en baja frecuencia y válvulas a fabricar equipos de ozono de menor tamaño, menor consumo energético y muy baja disipación de calor inferior a 60 °C, siendo innecesario la refrigeración por agua de equipos con producciones incluso superiores a los 100g/h y con un precio considerablemente más bajo.

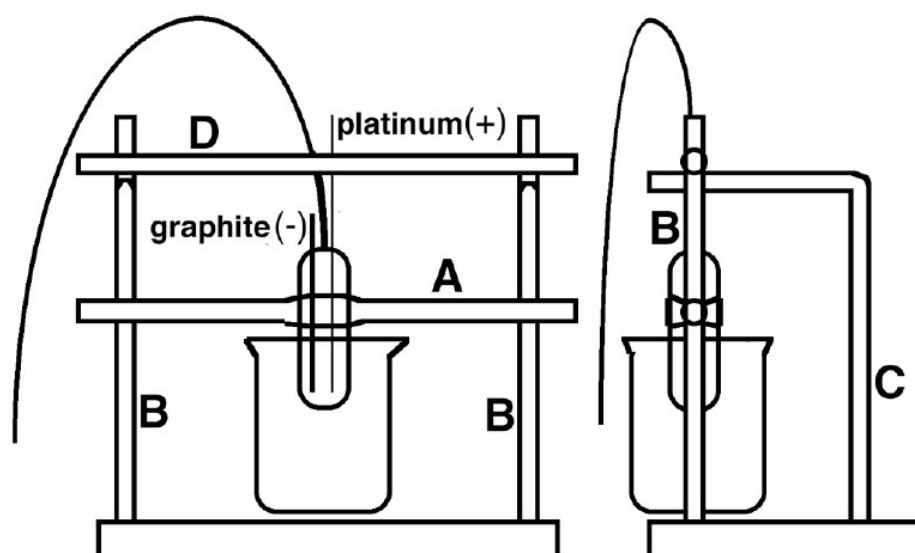
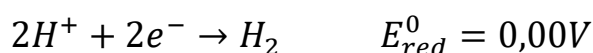


Figura 35: Generador de ozono; (Izquierda) vista frontal; (derecha) vista lateral [36].

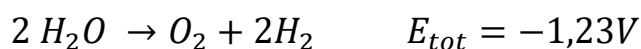
El oxígeno y el ozono son generados en el ánodo (electrodo de platino) y las reacciones son:



En el cátodo (grafito) la reacción es:



La reacción general importante es:



Y la reacción global de menor importancia es:



Por lo tanto, la mezcla de gas recogido es de aproximadamente dos terceras partes de hidrógeno y una tercera parte de oxígeno.

Nota: Si los electrodos están conectados al revés, la reacción de electrólisis no funciona y la solución de ácido sulfúrico se convierte en negro de grafito suspendido y se observa como el electrodo de grafito lentamente se desintegra.

6.2.CONSTRUCCIÓN DE CÁMARA DE GASES

- a. Se seleccionó un recipiente hermético de acrílico de 1L de capacidad para poder realizar la cámara de calibración.



Figura 36: Recipiente hermético de acrílico, capacidad 1L

- b. Se preparó el sensor Alphasense B4 con los accesorios que se adquirieron para poder hacer las pruebas iniciales con el circuito de medida. Este montaje permite mejor maniobrabilidad y seguridad con la celda del sensor, así como su limpieza y operatividad.

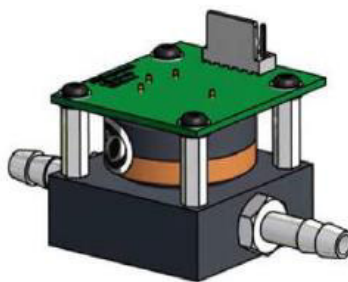


Figura 37: Sensor Alphasense B4; construcción con accesorios adicionales

- c. Se puso a prueba el circuito eléctrico, que registrara la respuesta en mv y mA del sensor electroquímico, debido a la aplicación de un potencial generado por una fuente regulable DC.

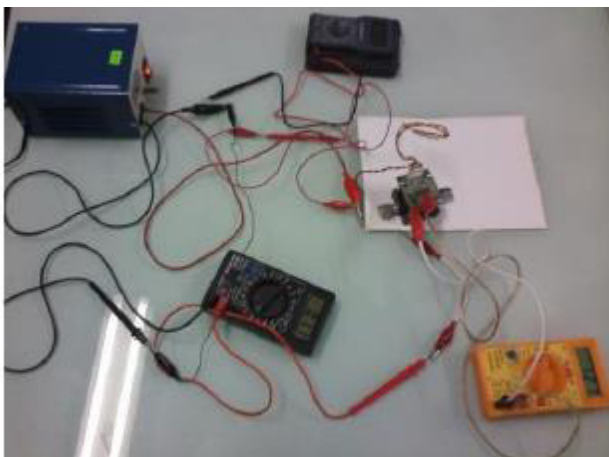


Figura 38: Circuito eléctrico de prueba

- d. Se instaló los accesorios de medición de gases, la llave de paso de gases y las mangueras que serán conectadas al balón de aire sintético instrumental utilizado. Para lo cual se hacen perforaciones sobre la superficie del recipiente de acrílico. Posteriormente se unió con cloroformo la boca del recipiente con la plancha de acrílico. Se usó una goma hecha a partir de virutas de acrílico con cloroformo para sellar cualquier orificio. Como un reforzamiento especial se colocó silicona en barra en caliente para cubrir cualquier imperfección hecha durante el sellado con cloroformo.

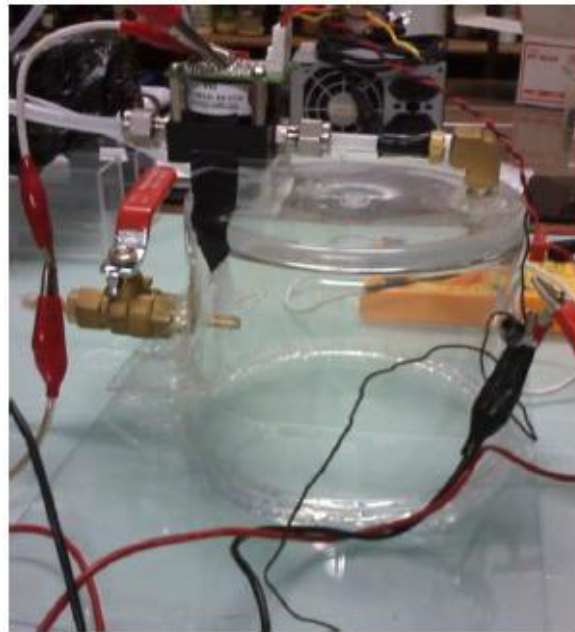


Figura 39: Construcción de la cámara de gases a censar

- e. El circuito eléctrico anteriormente presentado se armó sobre la cámara construida poniendo en funcionamiento el sensor.

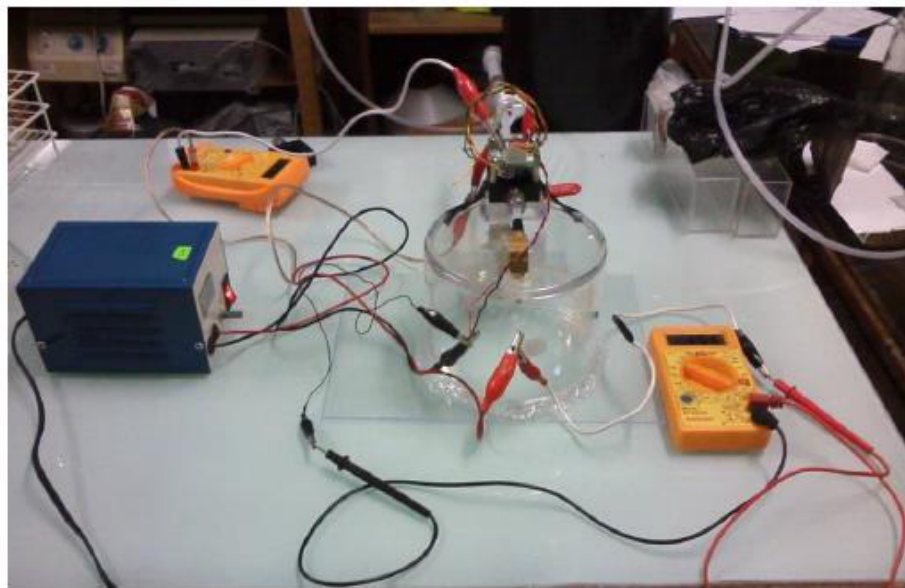


Figura 40: Ejecución de la cámara de gases con el montaje del circuito

- f. Se instalaron las mangueras que se conectaron directamente al balón de aire sintético para ejecutar la limpieza del sensor, y hacer la calibración Zero.

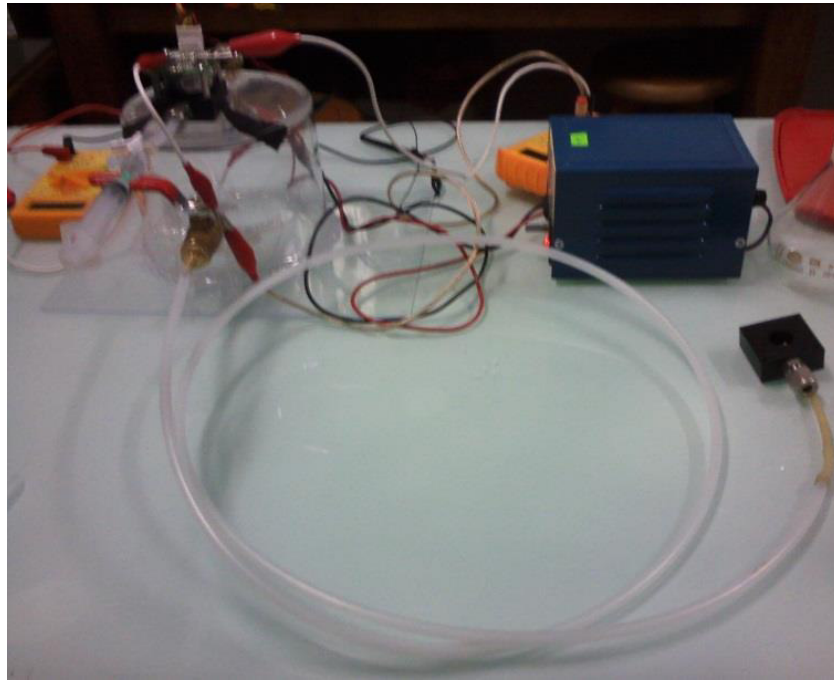


Figura 41: Instalación de mangueras al balón de aire sintético

- g. Se desarrolló el sistema de inyección de gases contaminantes conectado a la cámara de gases, que se colocó una jeringa de 5mL en el puerto de inyección, conectado a una llave de triple paso, que permitió que la inyección de muestra sea hermética sin pérdidas durante el recorrido del arrastre de gas hacia el sensor voltamperométrico.

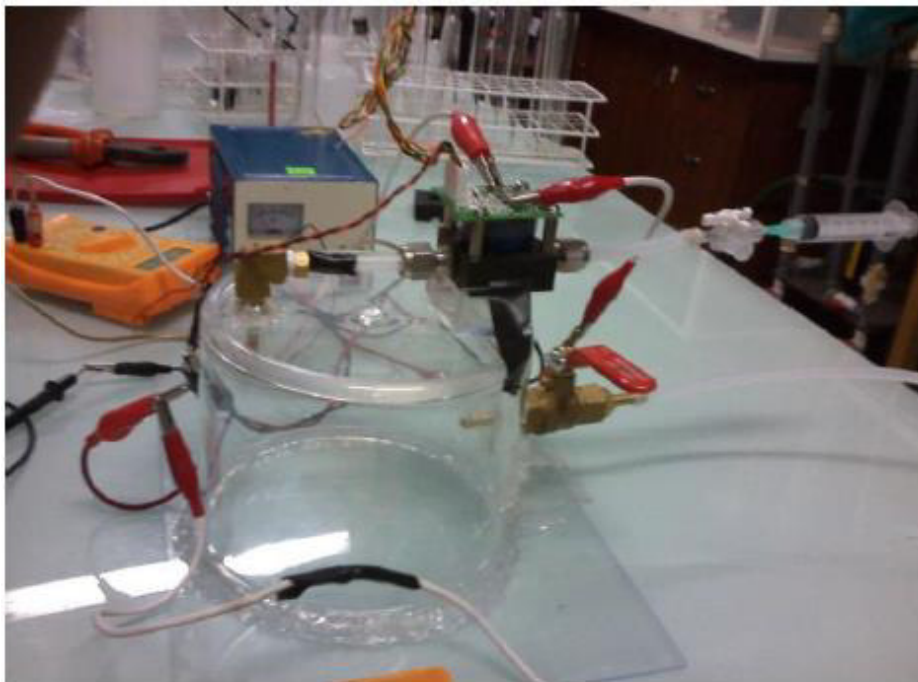


Figura 42: sistema de inyección a la cámara de gases

- h. Esquema final de la cámara de gases integrado el sensor voltamperométrico, que registró las señales de respuesta durante la purga o limpieza de los sensores para su calibración y ajuste a cero.



Figura 43: Sistema inicial de calibración y limpieza

CAPÍTULO 7

IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA DE INYECCIÓN Y PRIMERAS MEDICIONES

7.1. IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA DE INYECCIÓN

a) Objetivos

- Describir el diseño y construcción del sistema de dilución.
- Describir el montaje de la cámara de reacción.
- Describir el sistema de medición de flujo.

b) Parte experimental

Materiales

- Bureta de 50mL
- Mangueras (silicona, polipropileno, latex)
- Soporte universal
- Kitasato 1L
- Llaves de triple paso
- Botellas de vidrio 4L
- Tapones de jebe (#6, #7, #1, #3)

c) Medidor de Flujo



Figura 44: Montaje del sistema de control de flujo

El sistema está compuesto por:

Una bureta invertida la cual estará conectada al sistema de bomba de aire, este está unido a un envase que contiene agua para poder determinar el flujo de aire del sistema.

d) Cámara de reacción

El matraz de 1L está compuesto por una entrada en la parte derecha, que la compone un codo de vidrio de 5mm con una llave de triple paso que une al sistema de bombeo de aire y la cámara de reacción. Además posee una salida que lo comunica con el interfaz del Arduino con el programa Metgas. La otra salida sirve tanto para la medición de flujo como para la presión, que cuando entre en operación se puede regular la cantidad de aire y volumen para poder hacer las diluciones al sistema para controlar las concentraciones de los gases contaminantes.



Figura 45: Vista de la estructura del balón de reacción

El sistema esta calibrado para 1L, además que las tres llaves de paso puede controlar la salida y entrada del gas e inclusive para la inyección de los reactivos, lo que permitió la versatilidad del sistema y el adecuado tratamiento.

Las mangueras que fueron utilizadas son de polipropileno de alta densidad y de material inerte al contacto con estos gases y que no permite su adsorción en su superficie.

Cada una de las salidas esta reforzada con teflón y con silicona para evitar fugas, además como la presión es baja no hay mayor cuidado en el sistema de inyección y de circulación de aire.



Figura 46: vista frontal de la cámara de reacción

e) **Sistema de dilución y bomba de aire**

Este sistema posee dos botellas de vidrio de 4L lo que permitió hacer el reflujo de aire por alrededor de unos 20 minutos y se controló la entrada con la llave de paso. De esta forma se reguló la salida y la entrada del gas hacia el medidor de flujo y el manómetro para medir la presión.



Figura 47: sistema de la bomba de aire con la cámara de inyección

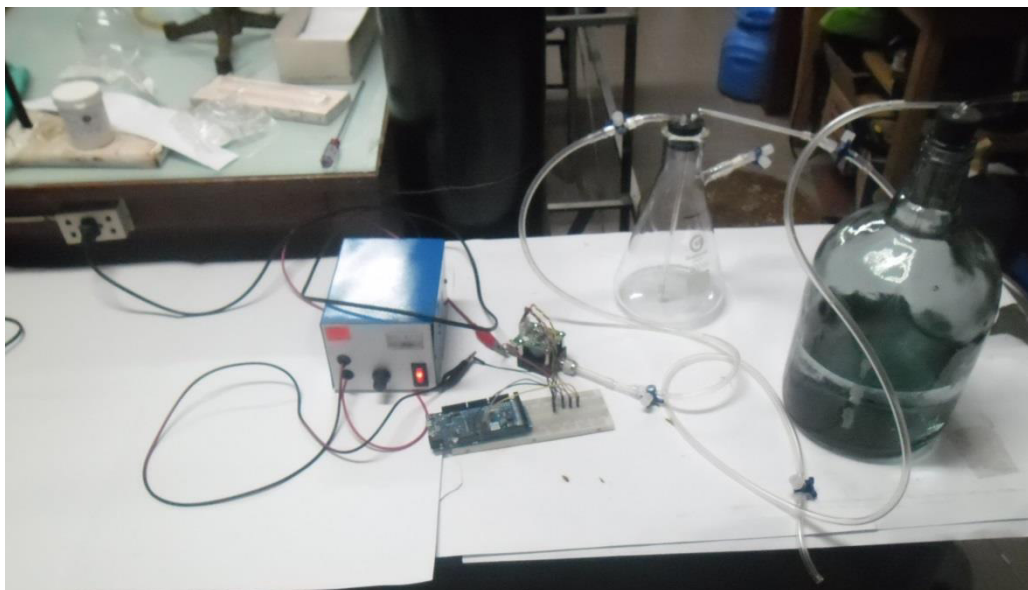


Figura 48: sistema de inyección con el sistema de dilución

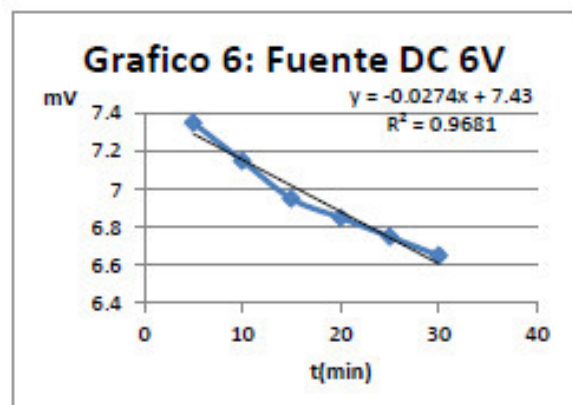
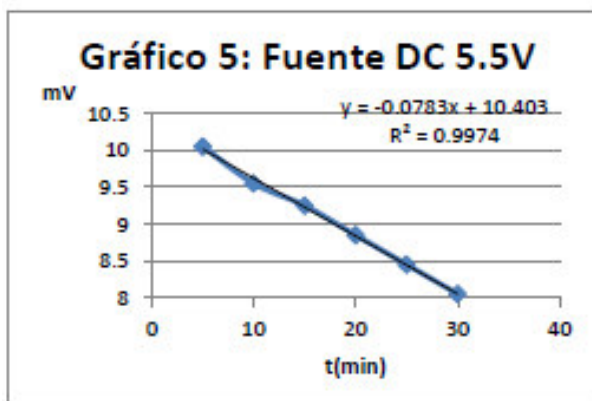
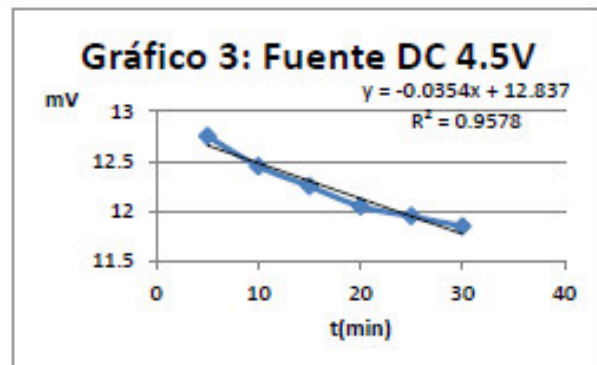
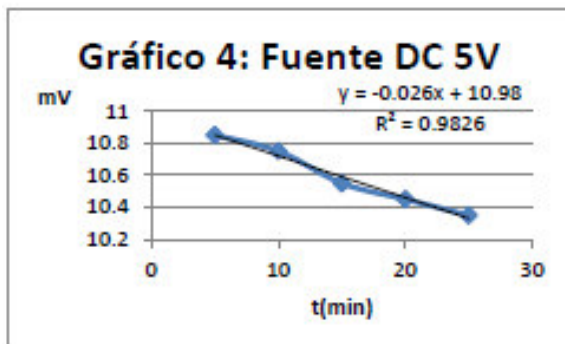
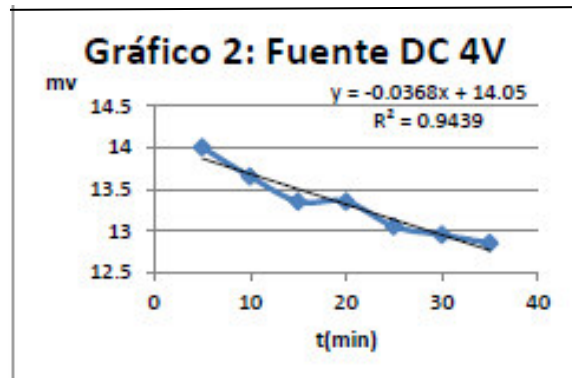
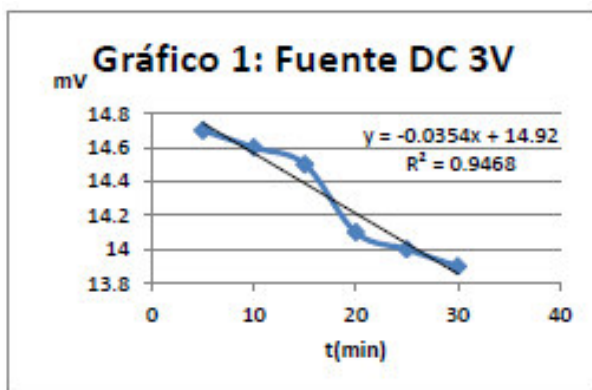
En la figura anterior se muestra el sistema completo de inyección con la cámara de reacción, además de contar con el sistema electrónico en línea. Este sistema tiene la finalidad de poder preparar los gases hasta bajas concentraciones para poder probar el ruido y el límite de detección del equipo.

7.2.PRIMERAS MEDICIONES

Antes de iniciar los trabajos exploratorios con los sensores Alphasense, se evaluó la respuesta del sensor con relación al tiempo a diferentes voltajes. Las condiciones de trabajo son a 25°C y a 1 atm, simulando las condiciones ambientales, debido a que estos sensores serán colocados al aire libre.

Los potenciales que se aplicaron con la fuente DC oscilan desde 3 a 6V. Siendo el rango recomendado de trabajo por el fabricante en su ficha técnica entre 3,5V y 6,4V, para el sensor de SO₂. En los siguientes gráficos se muestra la relación entre la respuesta de la señal WE/Aux (WE=electrodo de trabajo; Aux=electrodo auxiliar) con el tiempo, el cual duró 30 minutos.

También se evaluó la relación entre la corriente que circula a través del sensor electroquímico y el potencial de salida, de esta manera se determinó el comportamiento que se tiene de la interface electrodo –solución electrolítica, como se produce el reacomodo de los iones en torno al electrodo de trabajo. Al modificarse esta interfase produce una señal que debe ser registrada para evaluar en qué medida va a afectar el proceso de descarga o corrección a cero de este instrumento. La medida de estos valores se ejecutó siguiendo el circuito eléctrico planteado, dando diferentes tipos de respuesta. Se tomó en consideración el diferencial de potencial generado entre el electrodo de trabajo (WE) y el electrodo auxiliar (Aux).



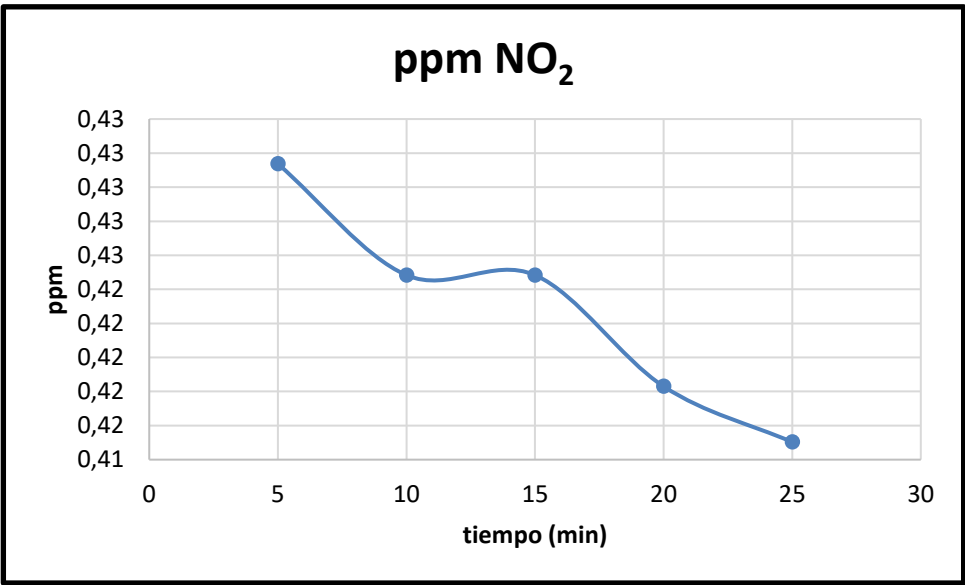
Debido a los resultados anteriores se escogió aquel que posee el mayor coeficiente de correlación, para corroborar la linealidad. Esto quiere decir que existe la proporcionalidad adecuada entre el tiempo de voltaje de respuesta y el tiempo de ejecución de la medida. En el grafico 5 cuando se aplica un potencial de 5,5 V con la fuente DC, el electrodo se comporta de forma lineal en su etapa de descarga. El coeficiente de correlación que se obtuvo fue 0,9974.

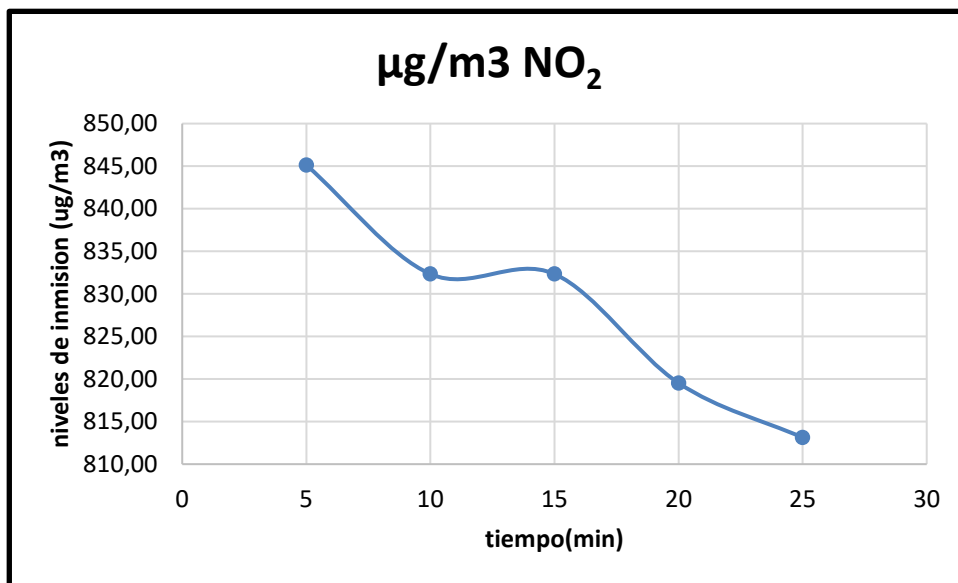
7.2.1. Sensor de NO₂

ISB Transmitter NO ₂		
	Electrónico	Total
We Zero	225mV	227mV
Aux Zero	234mV	235mV
Wesens	-419nA/ppm	-306mV/ppb

Tabla 9: descripción del sensor de NO₂

Tiempo	Vo(OP1)		Vo(OP2)		mV/ppm		ppm	μg/m3
	WE (OP1)	WE-Vo	Aux (OP2)	AUX-Vo	ppm	We-Aux		
5	1052	827	930	695	2.70	132	0.43	845.14
10	1050	825	930	695	2.70	130	0.42	832.33
15	1050	825	930	695	2.70	130	0.42	832.33
20	1048	823	930	695	2.69	128	0.42	819.53
25	1047	822	930	695	2.69	127	0.42	813.13





- Se tomaron medidas durante un tiempo promedio de 30 minutos y se obtuvo los resultados anteriores.
- En cuanto, a los niveles de inmisión se hace una tabla de conversión para gases:
 $1\text{ppm} = 10^{-4}\%$ en volumen

$$\frac{\mu g}{m^3} = \frac{ppm \times \overline{PM}}{24,5} \times 10^3$$

Dónde: PM= peso molecular del gas contaminante utilizado

Ctes: 24,5 para 25°C - 0°C

- El sistema de adquisición de datos, con el software Arduino programado muestra valores en ppm, los cuales fueron colectados en la pantalla de visualización. Las unidades en las que tienen que ser reportados en el sistema internacional y por recomendaciones de las ECAs en el Perú es en $\mu g/m^3$, por esta razón se debe hacer la conversión con la ecuación anterior.

7.2.2. Sensor de CO

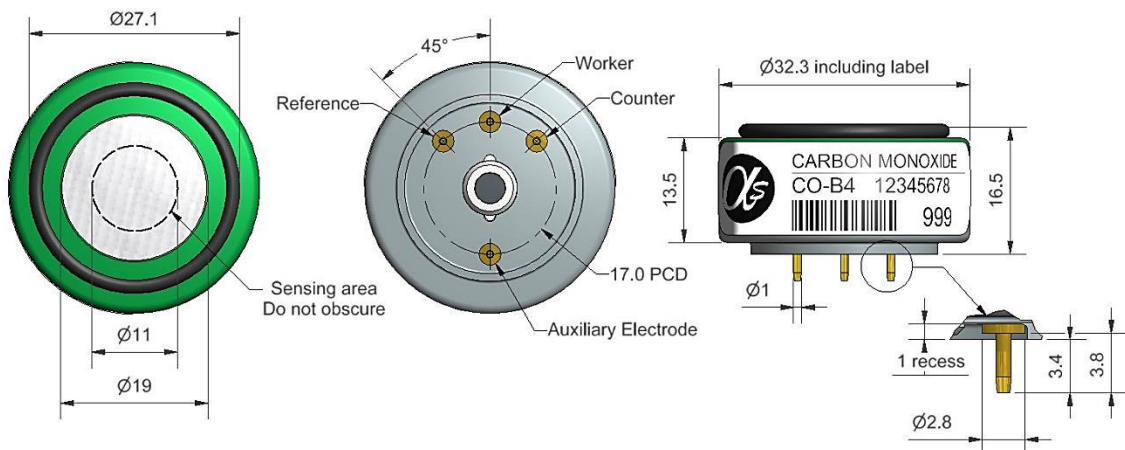


Figura 49: Diagrama esquemático del sensor de CO Alphasense tipo B4

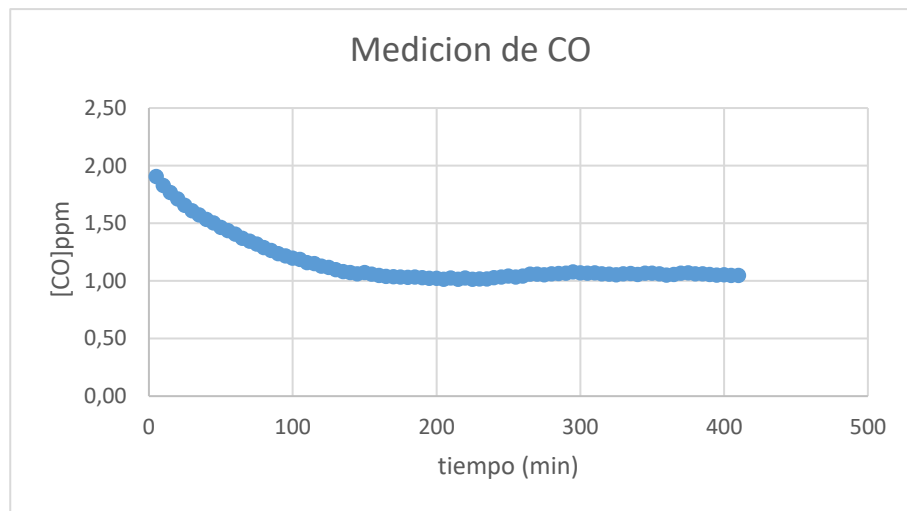


Figura 50: Medida de CO en ppm

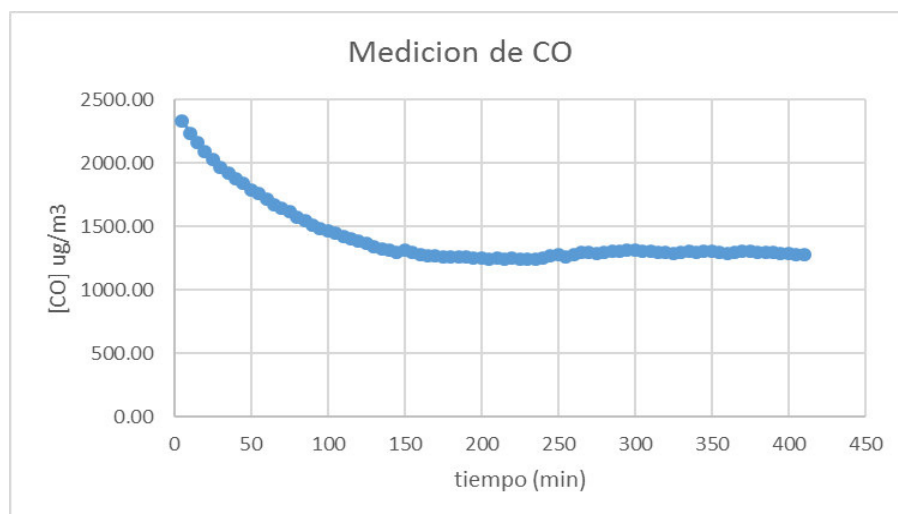


Figura 51: Medida de CO en ug/m³

7.2.3. Sensor de H₂S

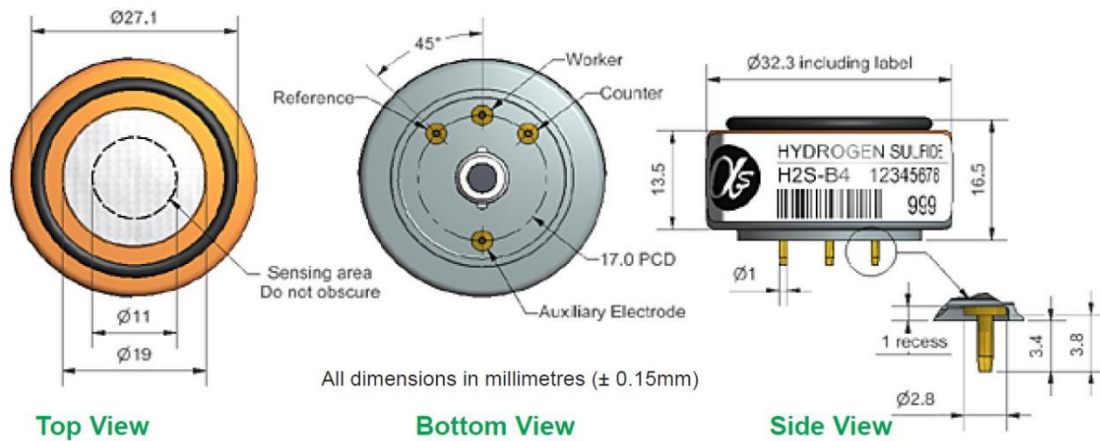


Figura 52: Diagrama esquemático del sensor de H₂S Alphasense tipo B4

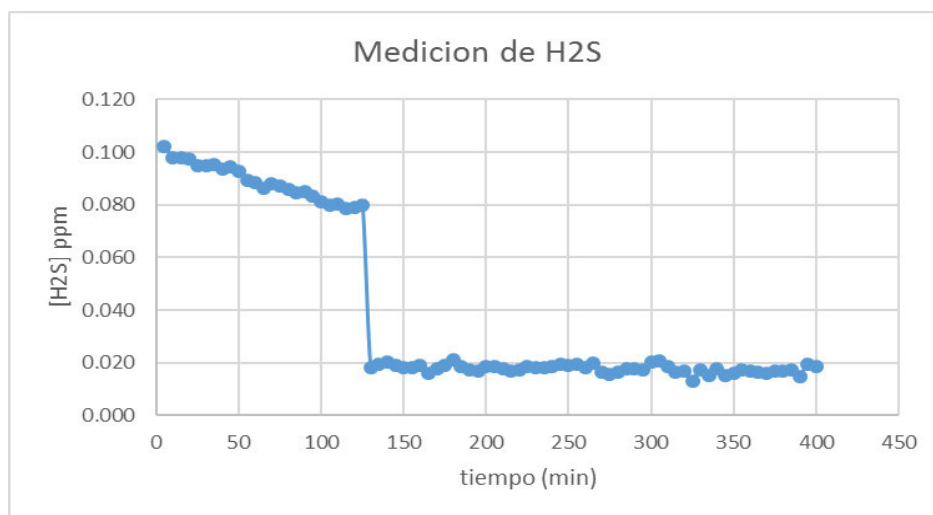


Figura 53: medida de H₂S en ppm

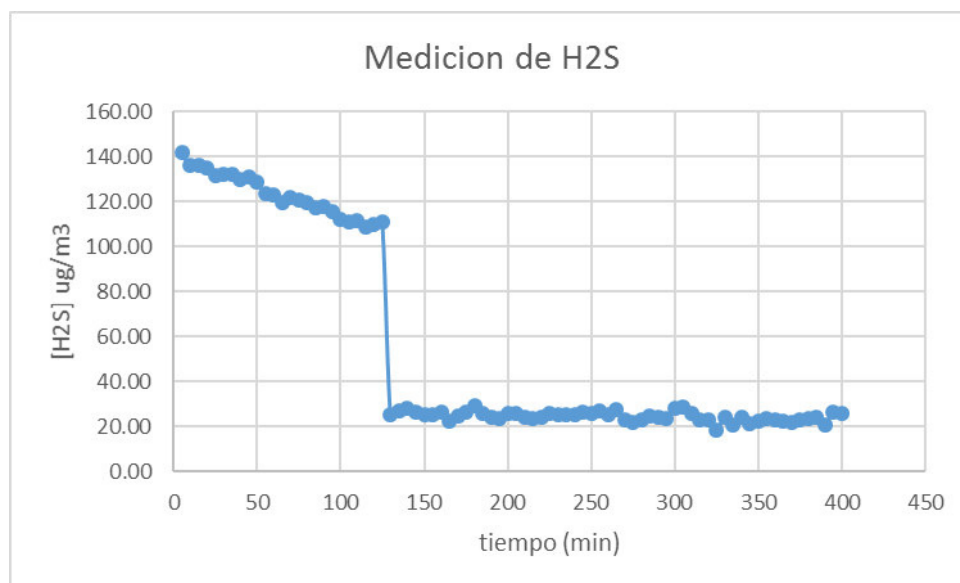


Figura 54: medida de H₂S en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

7.2.4. Sensor de NO

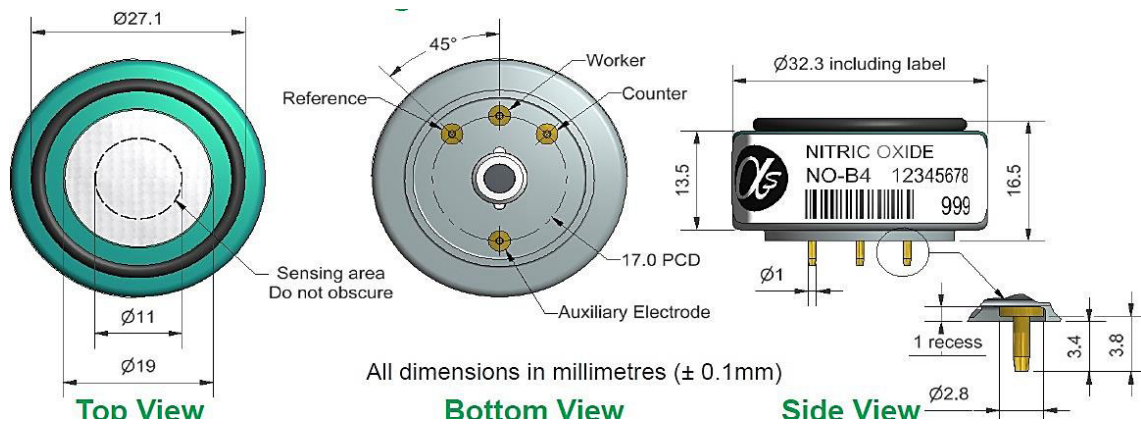


Figura 55: Diagrama esquemático del sensor de NO Alphasense tipo B4

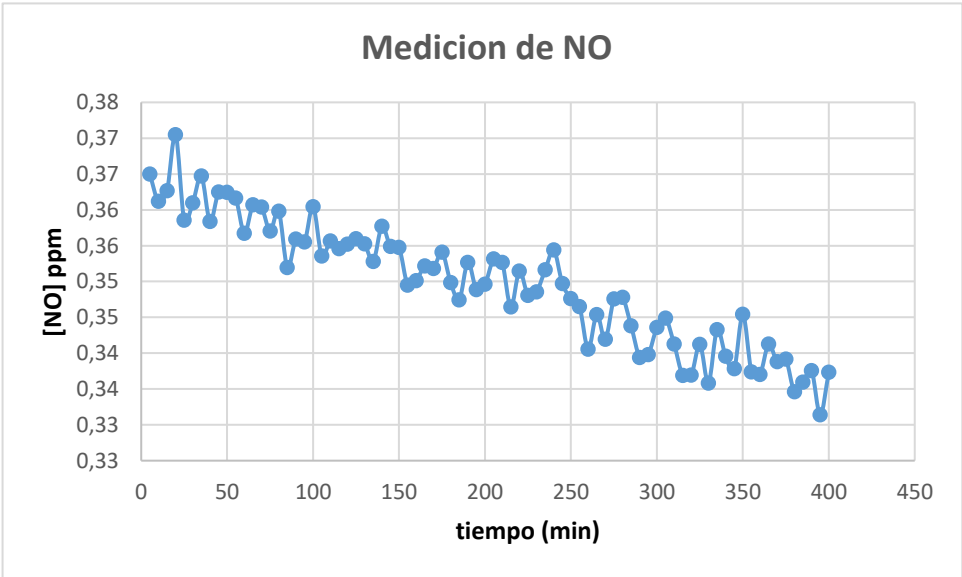


Figura 56: Medida de NO en ppm

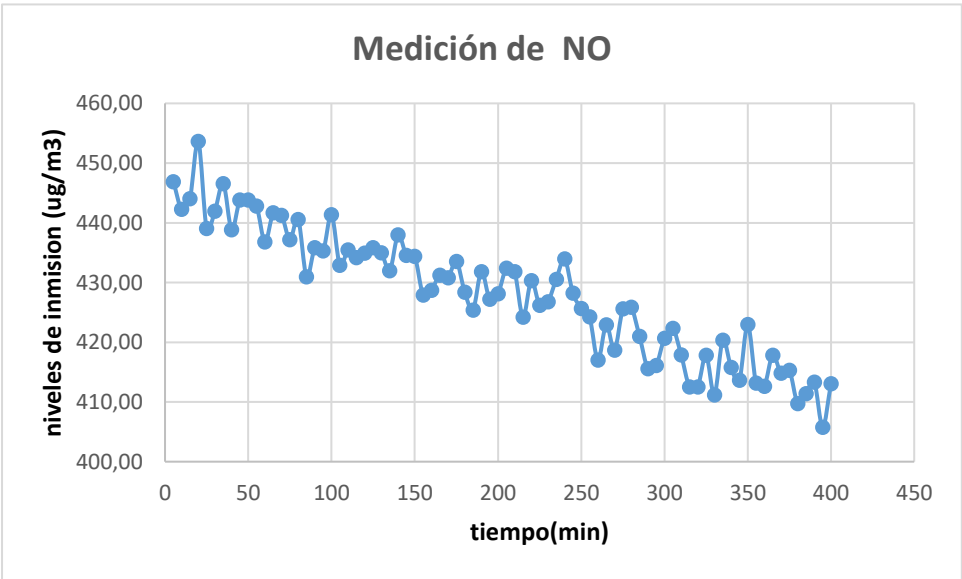


Figura 57: Medida de NO en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

7.2.5. Sensor de O₃

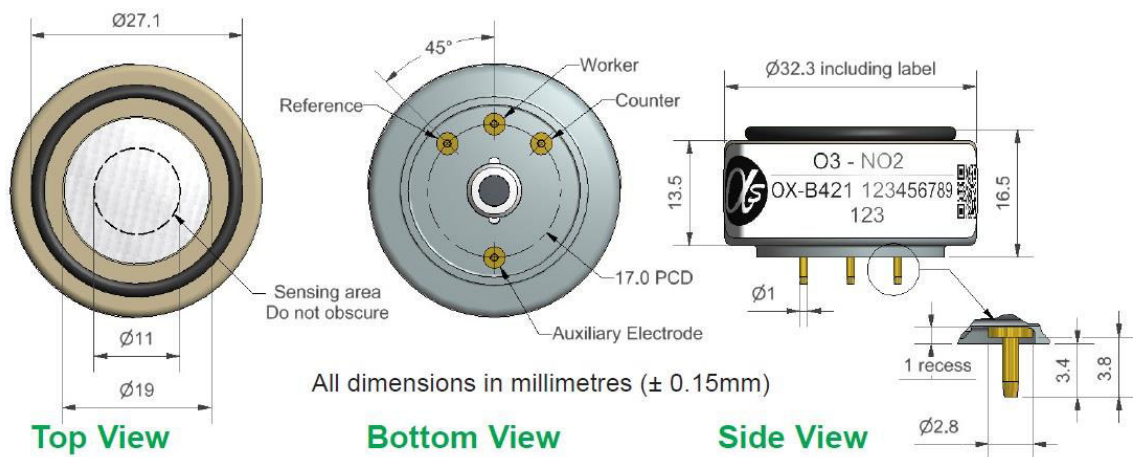


Figura 58: Diagrama esquemático del sensor de O₃ Alphasense tipo B4

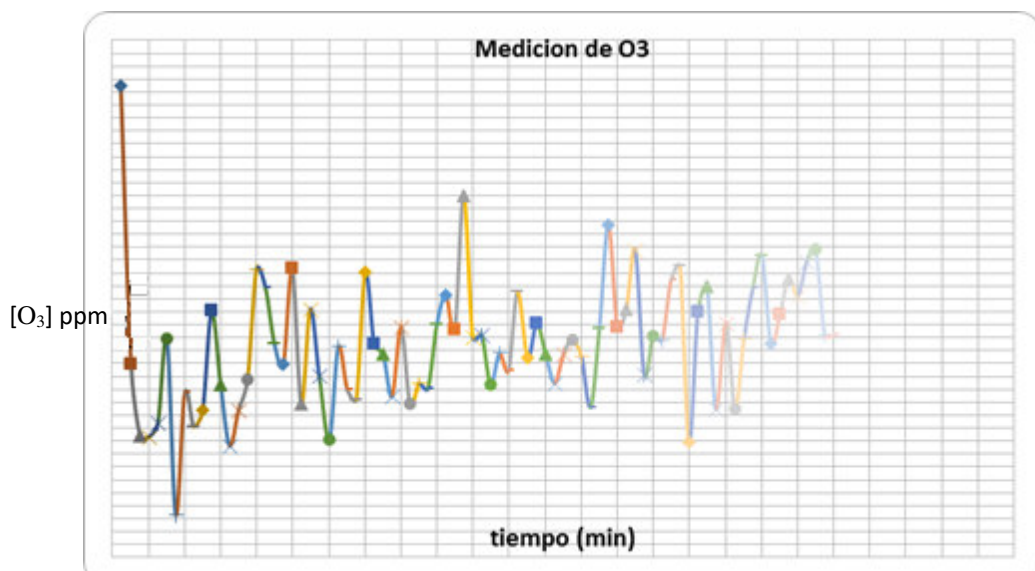


Figura 59: medida de O₃ en ppm

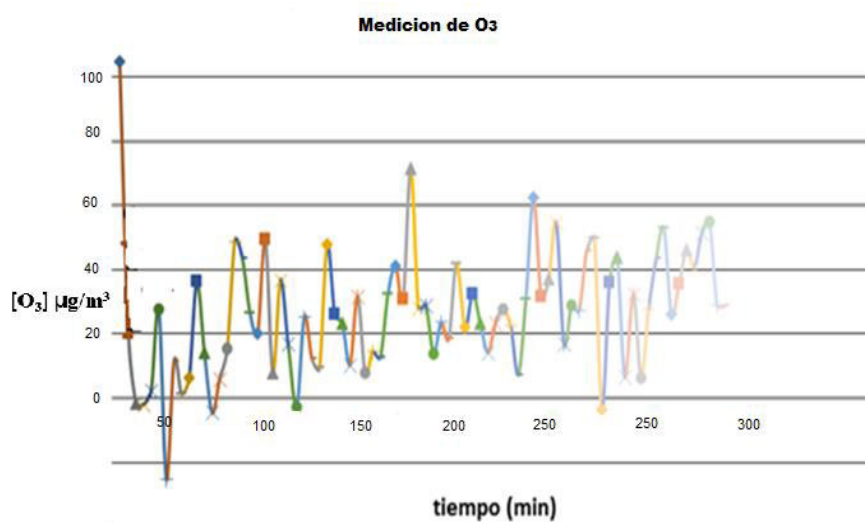


Figura 60: medida de O₃ en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

7.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los datos obtenidos fueron para un promedio de 4 horas de funcionamiento de los sensores de gases mostrados, estos valores fueron reproducibles para diferentes días de operación. En el sensor de O₃ se obtuvo valores negativos con relación a los otros que llegan a estabilizar su carga y después de su auto calibración arrojan valores promedio aceptables.

De acuerdo a los valores obtenidos los gases contaminantes presentes en el ambiente de estudio con mayor incidencia son el NO y CO. El que se encontró en menor cantidad es el O₃.

Para ajustarse dentro de los estándares nacionales debemos hacerlos funcionar en tiempos más prolongados y sacar los valores promedio adecuados. A continuación se muestra la tabla que muestra el valor promedio estándar para algunos de los gases aquí utilizados.

Estándares Nacionales de Calidad Ambiental del Aire

Contaminante	Periodo	Forma del estándar		Método de análisis
		Valor	Formato	
Dióxido de azufre	Anual	80	Media aritmética anual	Fluorescencia UV (método automático)
	24 horas	365	NE más de 1 vez al año	
PM-10	Anual	50	Media aritmética anual	Separación inercial/filtración (gravimetría)
	24 horas	150	NE más de 3 veces/año	
Monóxido de carbono	8 horas	10000	Promedio móvil	Infrarrojo no dispersivo IRND (método automático)
	1 hora	30000	NE más de 1 vez al año	
Dióxido de nitrógeno	Anual	100	Promedio aritmético anual	Quimiluminiscencia (método automático)
	1 hora	200	NE más de 24 veces/año	
Ozono	8 horas	120	NE más de 4 veces/año	Fotometría UV (método automático)
Plomo	Anual	0,5	Promedio aritmético mensual	Método PM-10 (espectrofotometría de absorción atómica)
	Mensual	1,5	NE más de 4 veces/año	
Sulfuro de hidrogeno	24 horas			Fluorescencia UV (método automático)

Tabla 10: Estándares de calidad ambiental [50]

CAPÍTULO 8

MEDICIONES CON EL SENSOR DE NO

8.1. OBJETIVOS

- Describir el diseño y construcción del sistema de síntesis de NO empleado.
- Describir el sistema de inyección del contaminante al sistema de toma de datos.
- Tratamiento estadístico de resultados obtenidos

8.2. PARTE EXPERIMENTAL

A. Sistema de obtención de NO

En un matraz de desprendimiento de gases se colocó cobre en virutas, con HNO_3 6N. Se condujo a través de un frasco lavador que contiene una solución saturada de ferrocianuro de potasio en ácido acético 0,1N. Los vapores obtenidos inicialmente pardos se decoloraron a medida que se va expulsando el aire. Se recogió en 2 tubos el gas incoloro obtenido.

Reacción química:

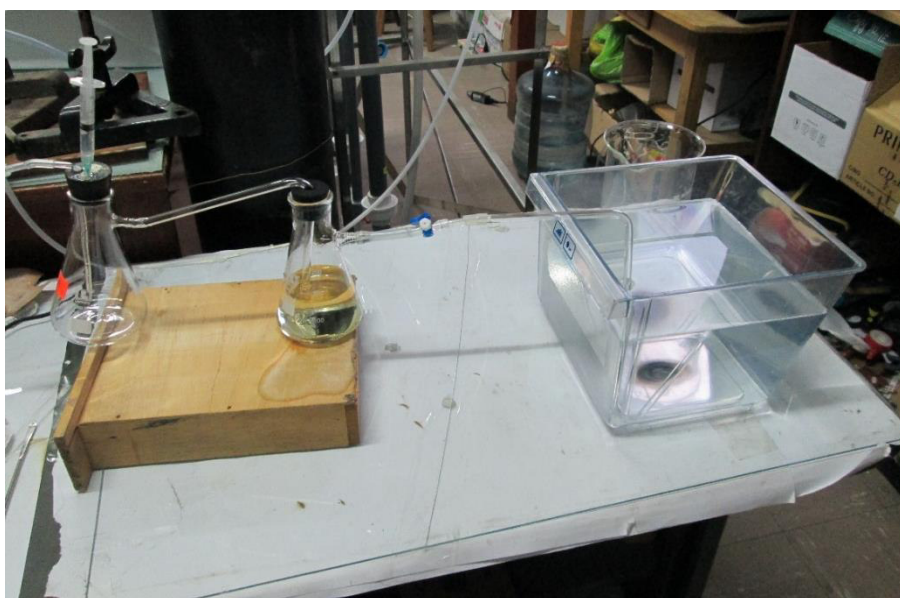
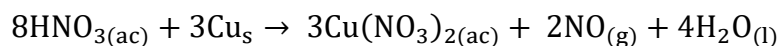


Figura 61: Montaje del sistema de obtención de NO

El sistema está compuesto por:

- Un matraz de reacción donde se colocó el cobre y donde se adicionó con una jeringa el HNO_3 6M.
- Matraz de lavado: contiene solución de ácido acético 0,1N saturado con ferrocianuro de potasio, que permitió que los vapores iniciales de NO_2 se reduzca a NO.
- Cámara de recolección de NO en tubos de ensayo

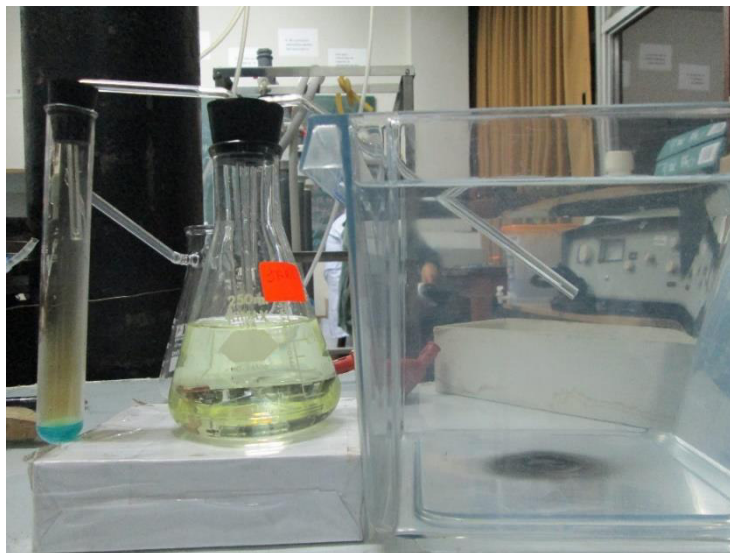


Figura 62: Modificación del sistema de obtención de NO

8.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

El tratamiento estadístico de los datos se realizó con los programas Origin 8 y Excel 2013.

Se realizó el censado con una un flujo constante de 2,37 mL/s de nitrógeno.

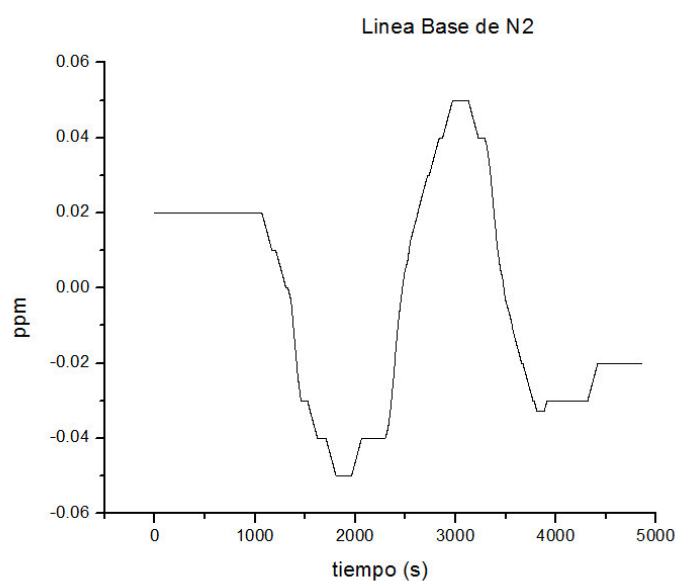


Figura 63: medida del blanco al aire libre para el sensor de NO

N°Total	Media	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
4868	-0,0035	0,02947	-0,05	0	0,05

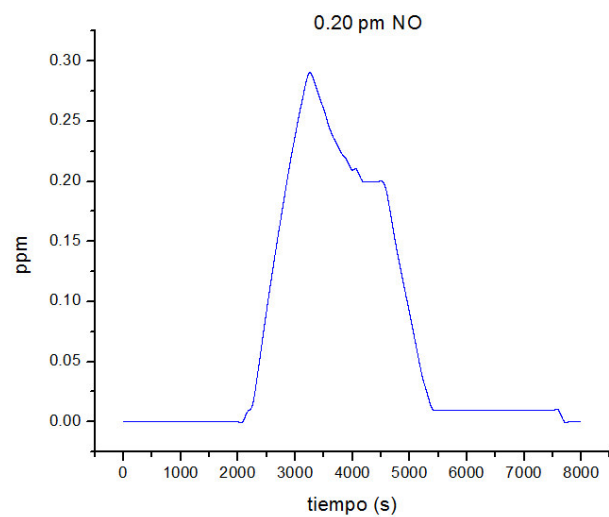


Figura 64: medida de 0,2ppm para el sensor de NO con Chip Kit MAx 32

N°Total	Media	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
7999	0,07084	0,00545	0	0,01	0,29

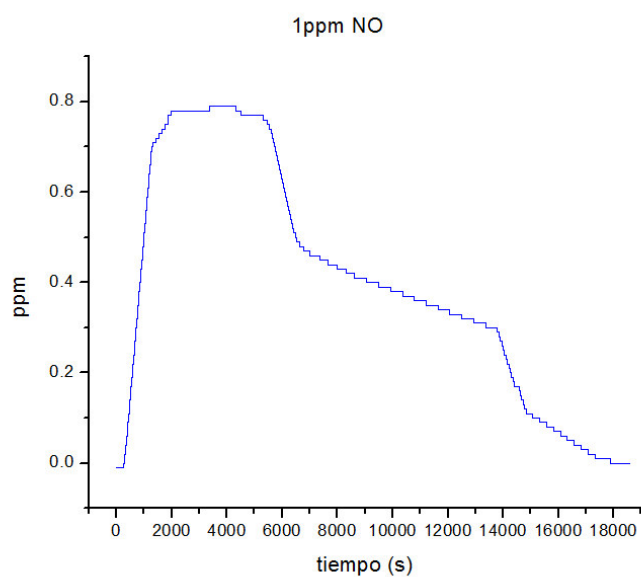


Figura 65: medida de 1ppm para el sensor de NO con Chip Kit MAx 32

N°Total	Media	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
18599	0,39762	0,26265	-0,01	0,38	0,79

8.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- El tratamiento del blanco obtenido se realizó con el medio ambiente y con nitrógeno. En la figura 63 con el aire del medio ambiente se logró valores entre -0,05 y 0,05ppm. Al hacerlo con nitrógeno se estabilizó en 30 minutos hasta 0 ppm, con lo cual se pudo hacer la limpieza del sensor antes de poder volver a usarlo y limpiarlo.
- Cuando se inyectó el contaminante de NO para que pase a través de un sistema de flujo al sensor se registró como valores máximos 0,29 ppm y 0,79ppm en cada uno de los casos de muestra inyectada. De acuerdo a cálculos iniciales y por estequiometria en la reacción producida las muestras contienen 0,2ppm y 1ppm respectivamente.
- En el primer caso se registró un error por exceso de 0,09 ya que el valor de 0,29ppm es superior al inyectado previamente calculado. En el segundo caso el valor que registró el sensor fue 0,79 ppm con lo cual existe un error por defecto de 0,21ppm ya que el contaminante inyectado contenía 1ppm.
- Debido a la reactividad del NO este se debió hacer circular con nitrógeno y evitar que se oxide a dióxido de nitrógeno por acción del oxígeno, así que el sistema de inyección y de flujo debe realizarse con el gas inerte antes mencionado.

CAPÍTULO 9

MEDICIONES CON EL SENSOR DE SO₂

9.1. OBJETIVOS

- Describir el diseño y construcción del sistema de síntesis de SO₂ empleado.
- Describir el sistema de inyección del contaminante al sistema de toma de datos.
- Tratamiento estadístico de resultados obtenidos

9.2. PARTE EXPERIMENTAL

Sistema de obtención de SO₂

- a) Se colocó en un tubo de ensayo grande 0,1g de azufre y se adicionó 1mL de H₂SO₄ (cc). Se tapó el tubo con un tapón que tiene conectado un tubo de desprendimiento, en cuyo extremo se colocó un tubo para recoger el gas de SO₂. Se sujetó con una pinza de madera el tubo de prueba en posición inclinada y se calentó.

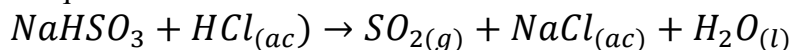
Reacción química:



- b) Método de jeringas

Las muestras de SO₂ de gas se generaron de la siguiente manera: una pequeña cantidad de NaHSO₃ (0,1g). Si el émbolo no se mueve fácilmente en el barril, se jala suavemente el émbolo hacia afuera cada 10 segundos más o menos con el fin de acomodar el gas producido. El SO₂ produce efervescencia de la solución. Detener la generación de gas después de la jeringa está lleno mediante la eliminación de la tapa de la jeringa de látex mientras se dirige hacia arriba. Gire la jeringa 180° para el cumplimiento de la mezcla de reacción en un recipiente con agua y luego se vuelva a tapar la jeringa. Se debe tener cuidado para detener la generación de gas después de la jeringa está llena. Esto se hace mediante la eliminación de la tapa de la jeringa de látex mientras se dirige hacia arriba. Gire la jeringa 180° para el cumplimiento de la mezcla de reacción y luego vuelva a tapar la jeringa.

Reacción química:



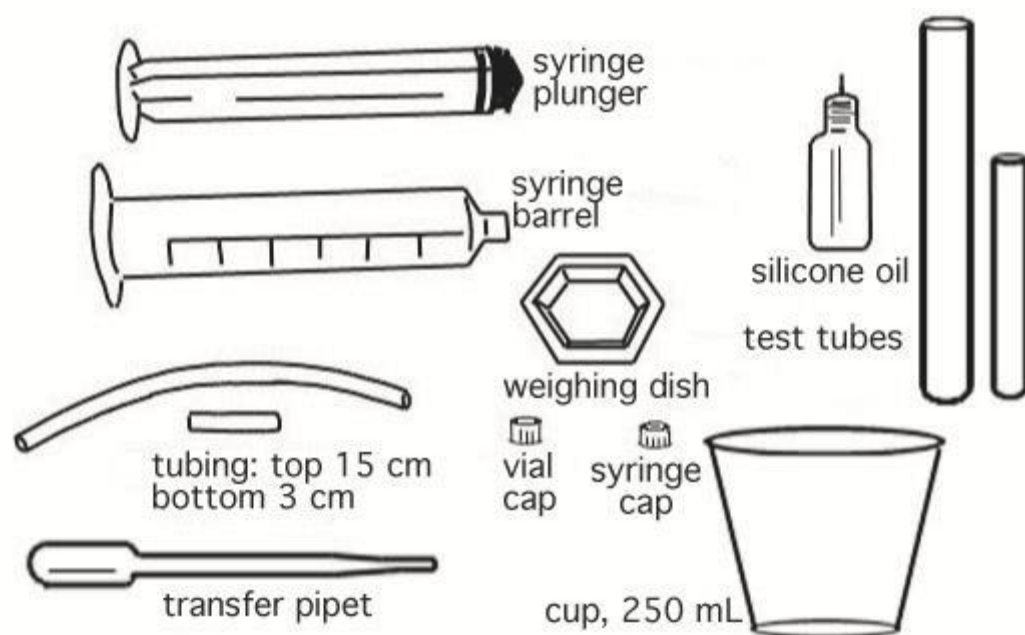


Figura 66: materiales utilizados para el método de jeringas [51]



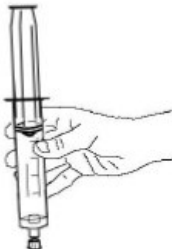
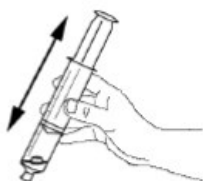


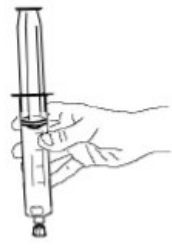
<p>1. Retire la tapa de la jeringa</p> 	<p>2. Extraer 5 ml de agua con la jeringa</p> 	<p>3. Tapa de la jeringa</p> 	<p>4. sacudir la jeringa para lavar las superficies interiores</p> 
<p>5. tapa de quitar</p> 	<p>6. Solo descargar agua , y, finalmente,</p> 	<p>7. Volver a sellar la jeringa</p> 	<p>8. Repita estos pasos de lavado si es necesario</p>

Figura 67: Esquema del lavado y conservación del equipo de síntesis [51]

9.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

El tratamiento estadístico de los datos se realizó con los programas Origin 8 y Excel 2013.

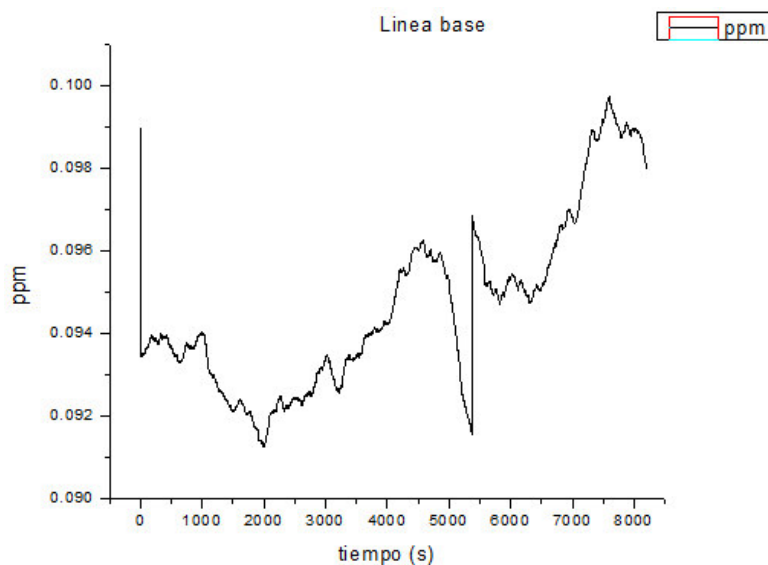


Figura 68: Medida del blanco al aire libre para el sensor de SO₂

NºTotal	Media	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
8201	0,09465	0,00213	0,09125	0,09406	0,09972

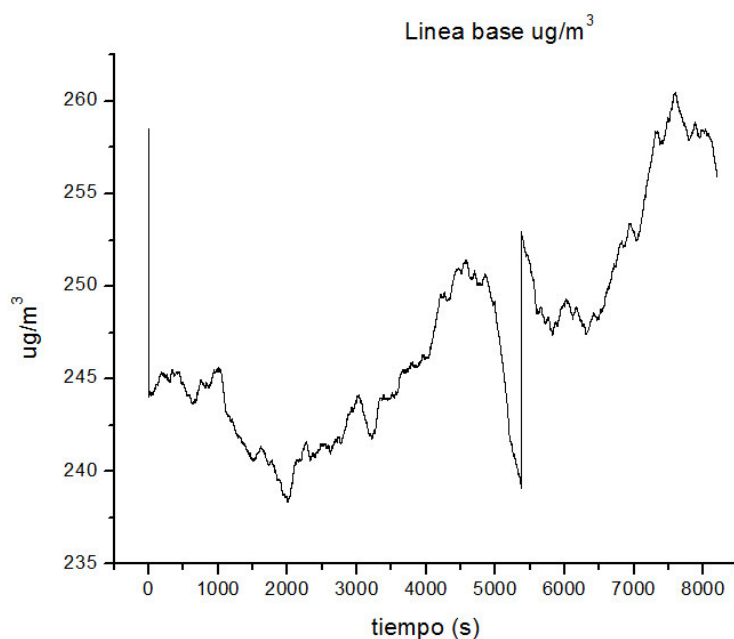


Figura 69: Medida del blanco al aire libre para el sensor de SO₂ (ug/m3)

NºTotal	Media	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
8201	247,24	5,56	238,37	245,69	260,50

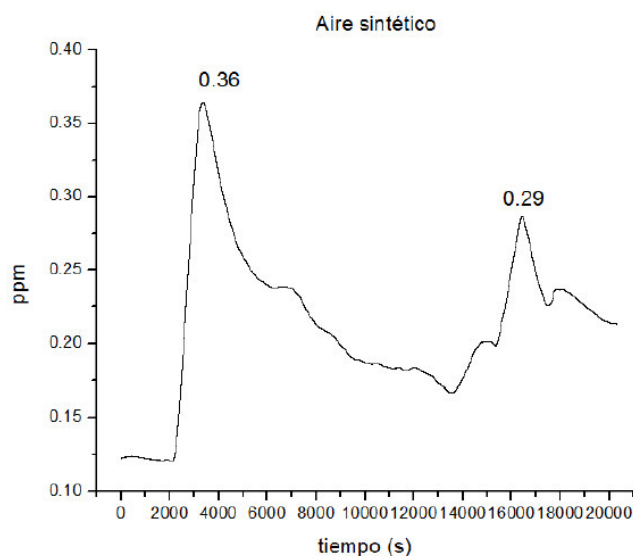


Figura 70: Medida de aire sintético sobre sensor de SO₂

9.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- En el tratamiento del blanco obtenido se realizó con el medio ambiente el cual logró valores entre 0,09 y 0,10ppm.
- Con el aire sintético se obtuvieron dos picos a 0,36 y 0,29ppm, debido que se ejecutaron dos pruebas distintas, en la primera se utilizó el sistema aislado con llaves de paso, lo cual disminuyó el flujo de entrada. En la segunda medida (sistema abierto) se obtuvo valores menores de SO₂, lo cual demuestra que presenta menor concentración de este contaminante en el aire sintético empleado.
- La utilización de estos sistemas de síntesis llevaron a cabo pruebas preliminares para su ejecución, obteniendo un mejor rendimiento en el segundo método de síntesis, en el cual se empleó jeringas como contenedores de SO₂.

CAPITULO 10

MEDICIÓN DE NO₂ Y SO₂, SISTEMA DE SEIS SENSORES

10.1. OBJETIVOS

- Describir el sistema de inyección del sistema de NO₂ y SO₂.
- Medición de sensores de NO₂ y SO₂
- Descripción del sistema de seis sensores

10.2. PARTE EXPERIMENTAL

A) Sistema de Inyección NO₂ y SO₂

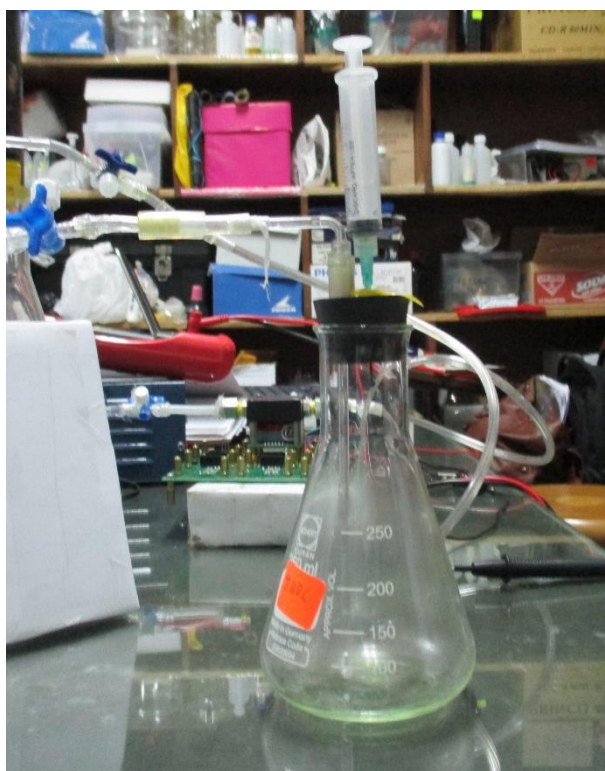


Figura 71: Sistema de inyección con la cámara de reacción



Figura 72: Cámara de mezclado

10.3. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS

A. Medición de NO₂

El tratamiento estadístico de los datos se realizó con los programas Origin 8 y Excel 2013. Se realizó el censado con una un flujo constante de 1,37 mL/s de aire instrumental.

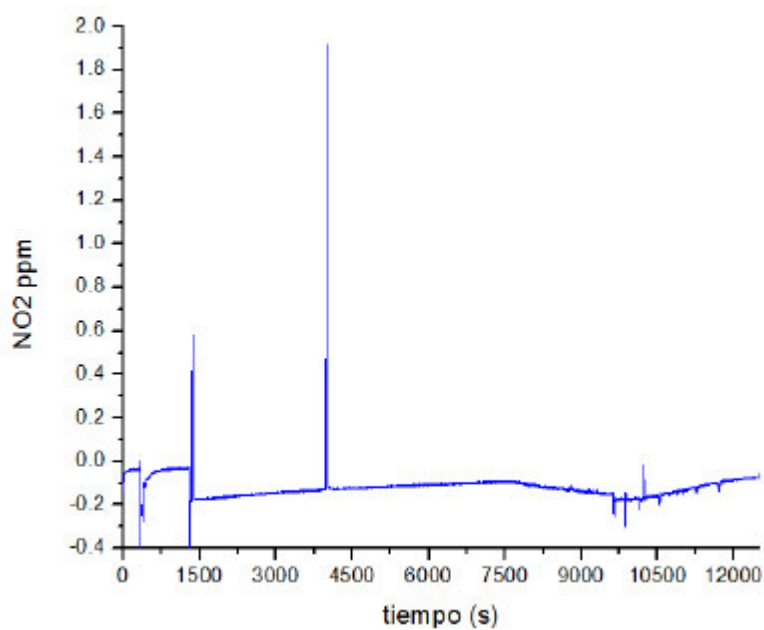


Figura 73: Medida de 2.40 ppm de NO₂

N°Total	Media	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
12485	-0.1158	0.07257	-0.4128	-0.1197	1.9179

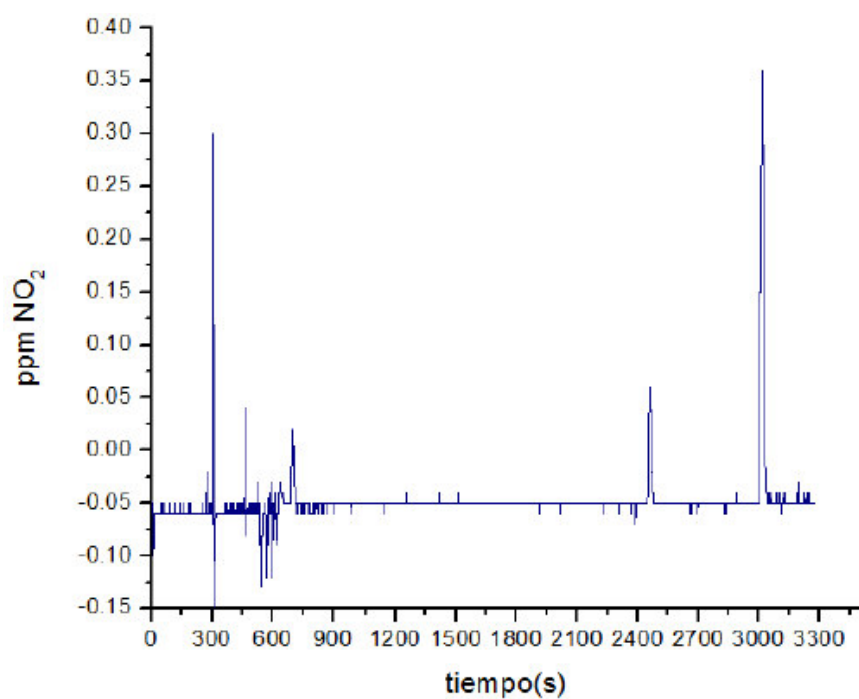


Figura 74: Medida de 0,5ppm de NO₂

N°Total	Media	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
3284	-0.0493	0.0260	-0.15	-0.05	0.36

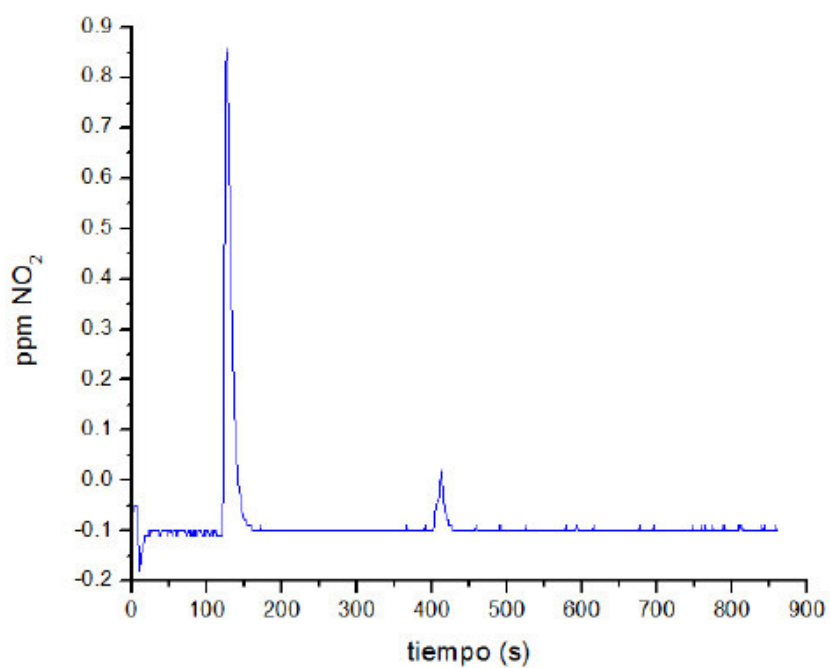


Figura 75: Medida de 1ppm de NO₂

N°Total	Media	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
862	-0.0865	0.26265	-0.18	-0.1	0.86

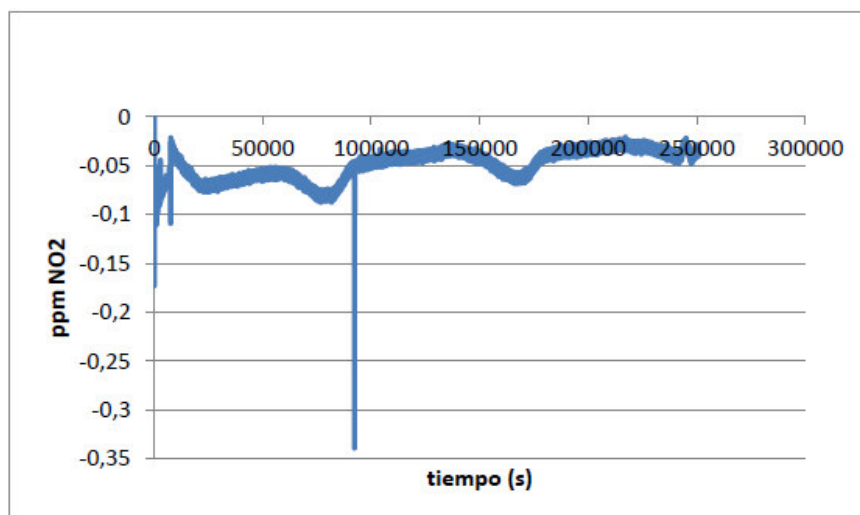


Figura 76: Medición sin gas de arrastre NO₂ (08-10/04/2016)

N°Total	Media	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
250870	-0.050	0.0156	-0.34	-0.0454	-0.02

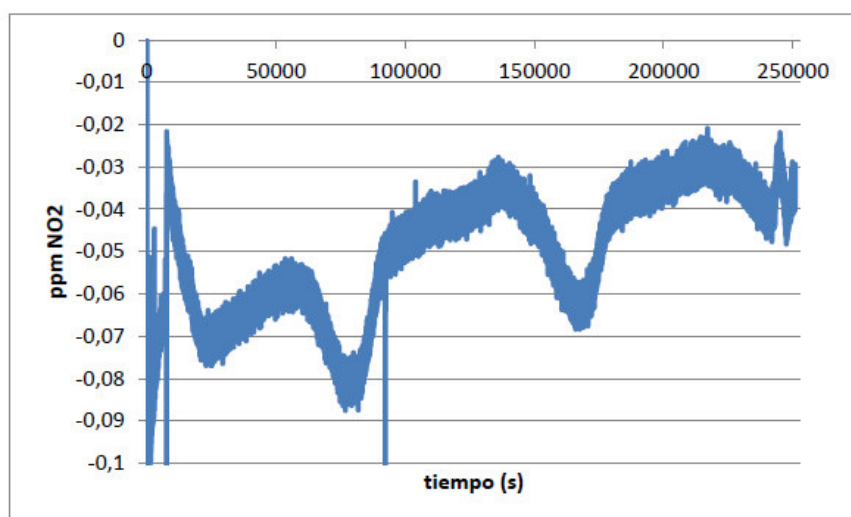


Figura 77: Detalle medición sin gas de arrastre NO₂ (08-10/04/2016)

La medición de NO₂ se realizó durante tres días sin gas de arrastre de aire sintético, se observó un aumento durante el día (máximos), mientras que en las noches hay un descenso (mínimos). Esto se debió a la disminución de fuentes de emanación de este gas contaminante. Este muestreo se realizó con la finalidad de observar el comportamiento del sensor durante varios días y a diferentes condiciones climatológicas.

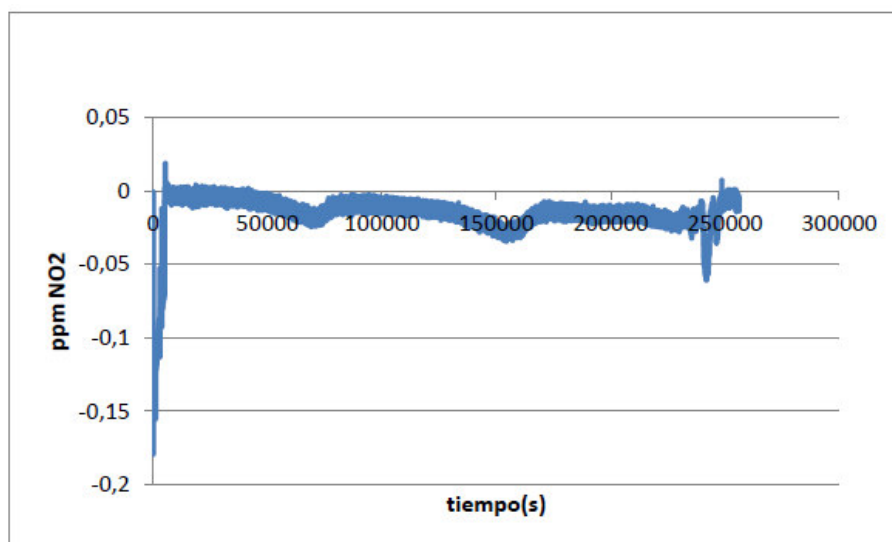


Figura 78: Medición sin gas de arrastre NO₂ (15-18/04/2016)

N°Total	Media	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
256243	-0.0155	0.0136	-0.18	-0.0141	0.02

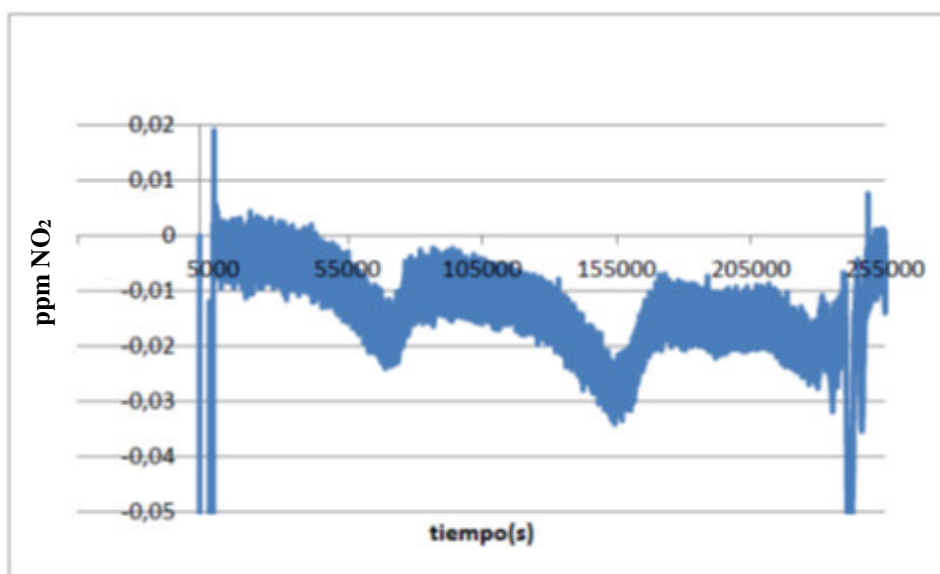


Figura 79: Detalle medición sin gas de arrastre NO₂ (15-18/04/2016)

B. Medición de SO₂

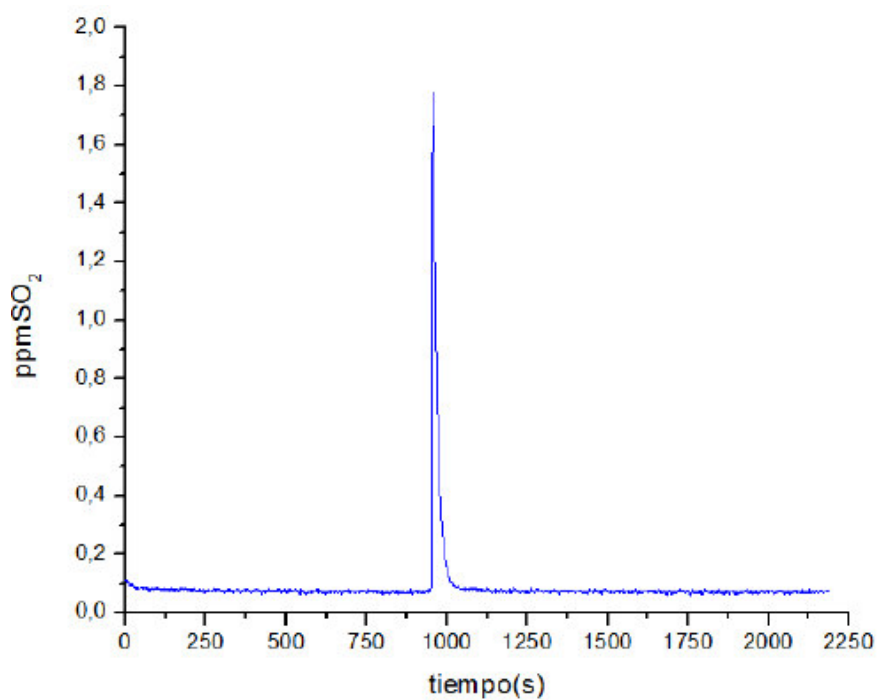


Figura 80: Medida de 2 ppm de SO₂

N°Total	Media	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
2188	0.0876	0.1191	0.059	0.0731	1.7782

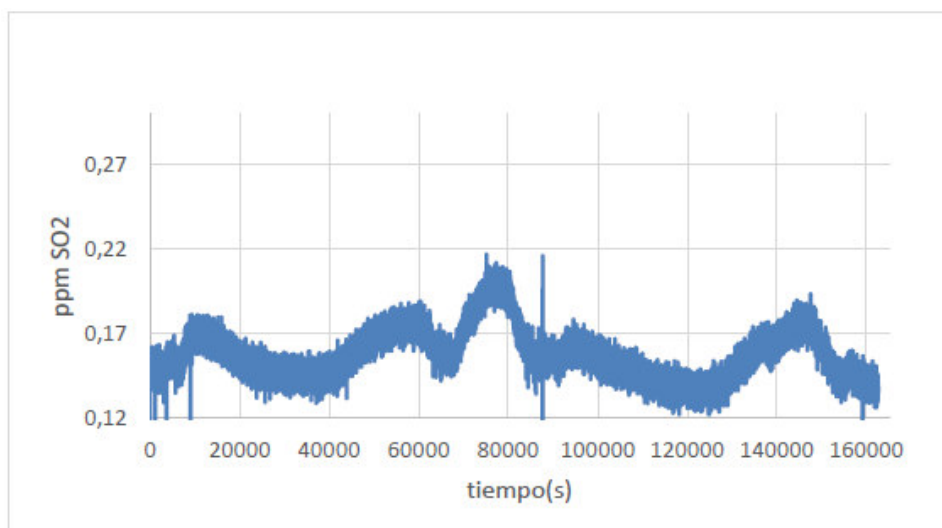


Figura 81: Blanco con el gas de arrastre

N°Total	Media	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
162625	0.1568	0.0489	-4.51	0.16	0.22

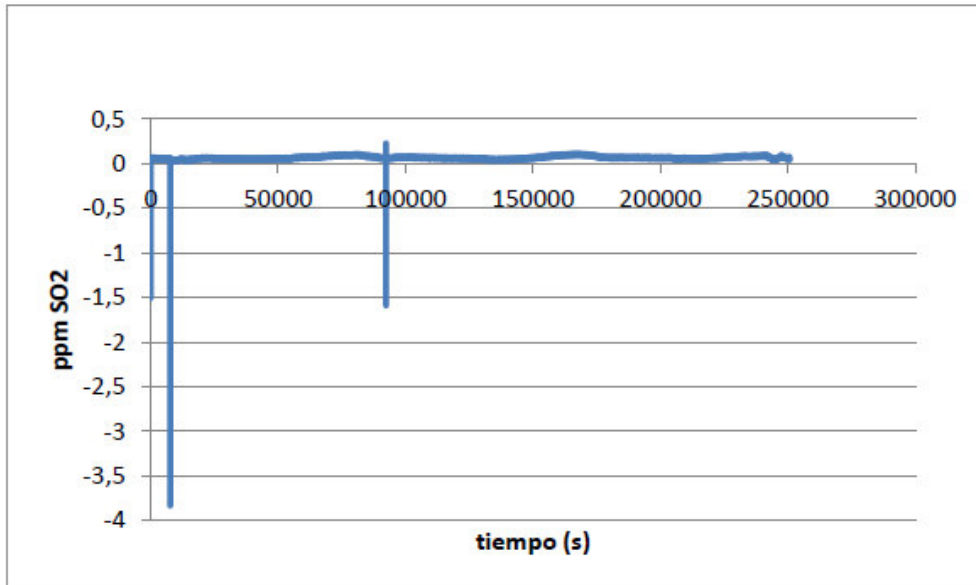


Figura 82: Medición sin gas de arrastre SO₂ (08-10/04/2016)

N°Total	Media	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
250870	0.1568	0.0240	-3.8134	0.0636	0.0579

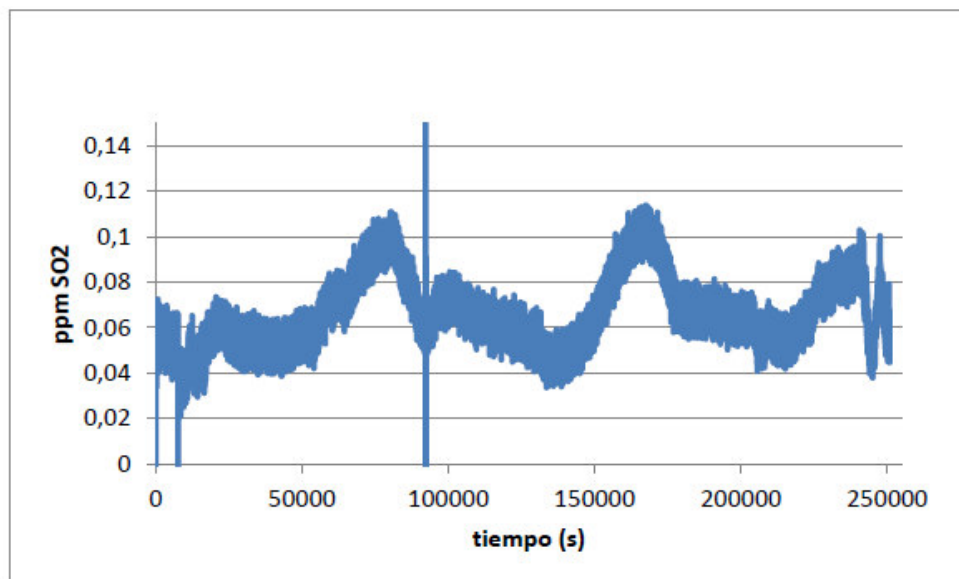


Figura 83: Detalle medición sin gas de arrastre SO₂ (08-10/04/2016)

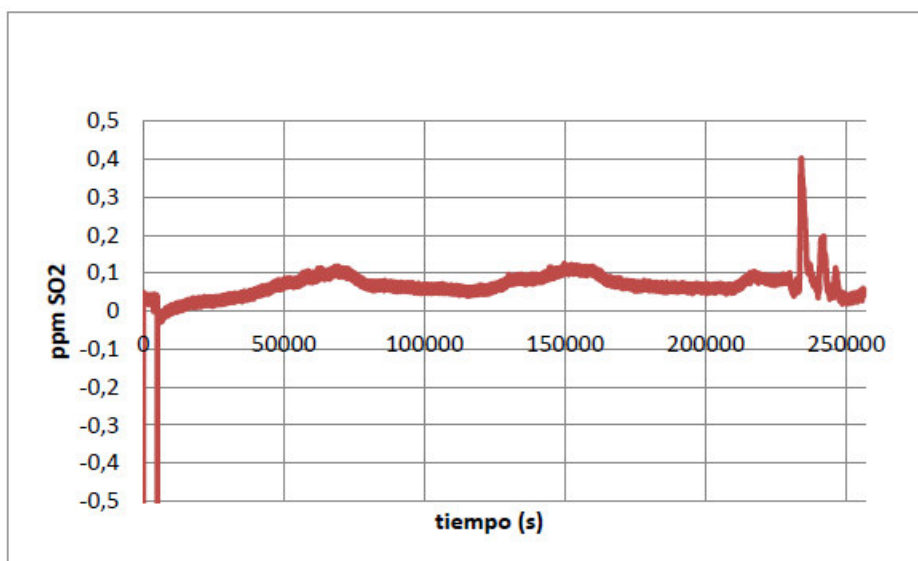


Figura 84: Medición sin gas de arrastre SO₂ (15-18/04/2016)

N°Total	Media	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
256243	0.0674	0.0400	-4.7145	0.0649	0.4024

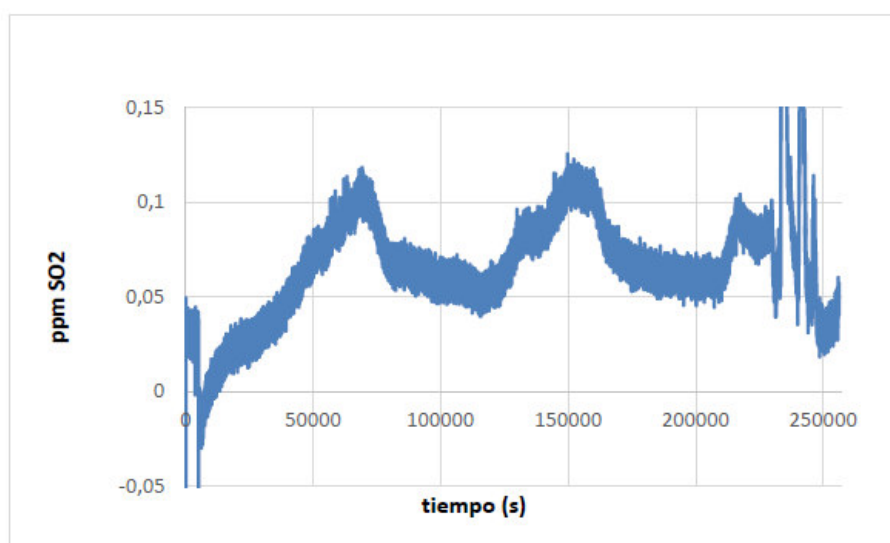


Figura 85: Detalle medición sin gas de arrastre SO₂ (15-18/04/2016)

10.4. SISTEMA DE SEIS SENSORES

El sistema de seis sensores que se utilizó en la parte final de la tesis consistió en un sistema de almacenamiento de datos, en donde se colocó una tarjeta de memoria dentro del interfaz del Arduino. Esta tarjeta de almacenamiento USB generó un archivo con terminal .txt, que permitió obtener la respuesta en mV de cada uno de los sensores.

2016613: Bloc de notas

Archivo Edición Formato Ver Ayuda

***** MEDIDOR DE CALIDAD DEL AIRE - REGISTRO DE DATOS *****

28/04/2016

1465844190	6761	6347	6887	6104	1277	1758	15656	11646	10442	8986	4	609	275	452
1465844191	6780	6366	6876	6061	1291	1763	15651	11638	10452	8988	4	609	275	451
1465844192	6736	6346	6907	6054	1300	1755	15635	11614	10348	8916	4	609	276	453
1465844193	6772	6349	6874	6061	1315	1756	15645	11637	10369	8901	4	609	275	453
1465844194	6770	6382	6841	6033	1323	1758	15620	11607	10366	8899	4	609	277	461
1465844195	6763	6372	6870	6046	1372	1765	15595	11609	10348	8896	4	609	278	461
1465844196	6768	6393	6890	6067	1385	1770	15575	11579	10359	8920	4	609	278	459
1465844197	6755	6374	6891	6077	1388	1768	15558	11534	10372	8911	4	608	277	450
1465844198	6768	6377	6891	6075	1383	1762	15608	11577	10361	8933	4	609	274	446
1465844199	6736	6341	6857	6030	1378	1757	15601	11561	10378	8959	4	608	275	449
1465844200	6772	6368	6840	6039	1391	1771	15621	11595	10430	9001	4	608	276	447
1465844201	6729	6352	6894	6059	1385	1760	15575	11516	10427	8995	4	609	275	444
1465844202	6760	6380	6875	6074	1381	1754	15610	11576	10398	8977	4	608	273	443
1465844203	6740	6372	6868	6039	1379	1747	15601	11599	10315	8914	4	608	272	439
1465844204	6754	6368	6875	6026	1363	1744	15617	11601	10347	8935	4	608	270	436
1465844205	6723	6349	6854	6040	1390	1743	15592	11550	10366	8933	4	608	268	438
1465844206	6733	6361	6859	6014	1372	1739	15594	11555	10346	8935	4	608	266	437
1465844207	6720	6348	6876	6054	1380	1737	15598	11569	10364	8940	4	608	264	433
1465844208	6732	6346	6846	6011	1383	1743	15568	11549	10347	8915	4	608	267	435
1465844209	6729	6382	6895	6055	1374	1729	15547	11539	10314	8915	4	608	265	429
1465844210	6759	6378	6940	6131	1389	1748	15560	11533	10311	8917	4	608	267	436
1465844211	6707	6320	6909	6090	1375	1746	15523	11507	10336	8919	4	608	270	440
1465844212	6746	6342	6916	6119	1408	1745	15515	11463	10338	8920	4	608	270	442
1465844213	6735	6334	6887	6059	1395	1748	15505	11483	10323	8916	4	608	270	442
1465844214	6737	6365	6945	6101	1371	1741	15453	11460	10301	8902	4	608	271	444
1465844215	6719	6361	6890	6055	1377	1738	15462	11472	10291	8884	4	608	270	445
1465844216	6759	6365	6882	6097	1368	1748	15465	11478	10356	8920	4	608	271	446
1465844217	6760	6357	6874	6060	1363	1742	15446	11477	10318	8906	4	608	270	454
1465844218	6753	6363	6874	6052	1377	1742	15455	11469	10319	8900	4	608	271	455
1465844219	6705	6322	6902	6086	1397	1758	15448	11476	10295	8892	4	608	273	458
1465844220	6694	6332	6901	6083	1381	1749	15423	11424	10283	8887	4	608	273	453
1465844221	6704	6327	6929	6075	1366	1757	15437	11449	10294	8901	4	607	274	451
1465844222	6709	6350	6896	6088	1371	1767	15456	11477	10322	8909	4	608	273	448

Figura 86: Ventana de almacenamiento de datos

En la figura anterior se observa la ventana de trabajo donde se puede apreciar diferentes columnas, en total hay 15 columnas que representan los siguientes parámetros que se miden en simultáneo:

La primera columna es un contador de tiempo; desde la segunda hasta la decimotercera columna corresponde a cada uno de los sensores ubicados en la placa ADC 1867; y las últimas dos columnas corresponden a las medidas del sensor de material particulado (2,5 y 10 PM). Para cada uno de los sensores

Alphasense de gases contaminantes se le asignan dos columnas que corresponde a las señales de respuesta para el electrodo auxiliar y de trabajo en mV. .

PLACA ADC 1867..... (cara frontal)

SENSOR 4
(H₂S)

SENSOR 5
(O₃)

SENSOR 6
(CO)

SENSOR 1
(NO₂)

SENSOR 2
(SO₂)

SENSOR 3
(NO)

Figura 87: Ubicación de los sensores de gases contaminantes en la placa ADC 1867

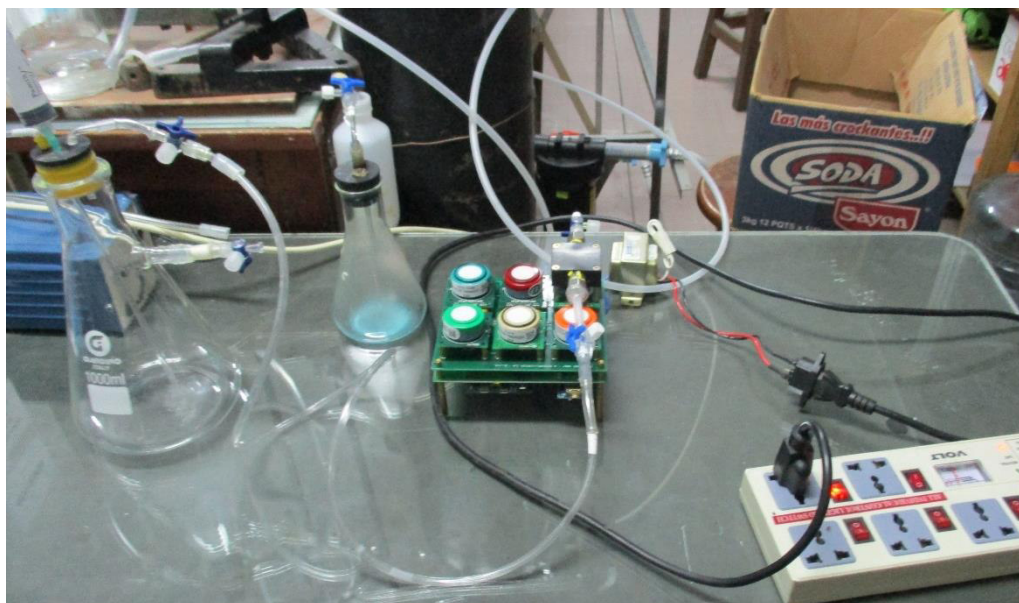


Figura 88: Sistema de seis sensores acoplado con el capuchón integrado a un sensor

Para poder aislar uno de los sensores y poder acoplarlo al sistema de dilución se utilizó el “capuchón” (sensor Alphasense B4-placa ISB), de esta manera se consiguió evaluar la respuesta del sensor específico que deseamos. En este sistema se utilizó como gas de arrastre el aire instrumental libre de contaminantes como el NO₂ y otros que interfieran.

Este sistema se utilizó para los sensores de gases contaminantes de NO₂, SO₂ y H₂S, debido a su fácil preparación y alto rendimiento en su síntesis. Otro aspecto importante es su estabilidad en el medio ambiente y constituyen parte de los grandes contaminantes en el área urbana y de mayor impacto en el medio ambiente.

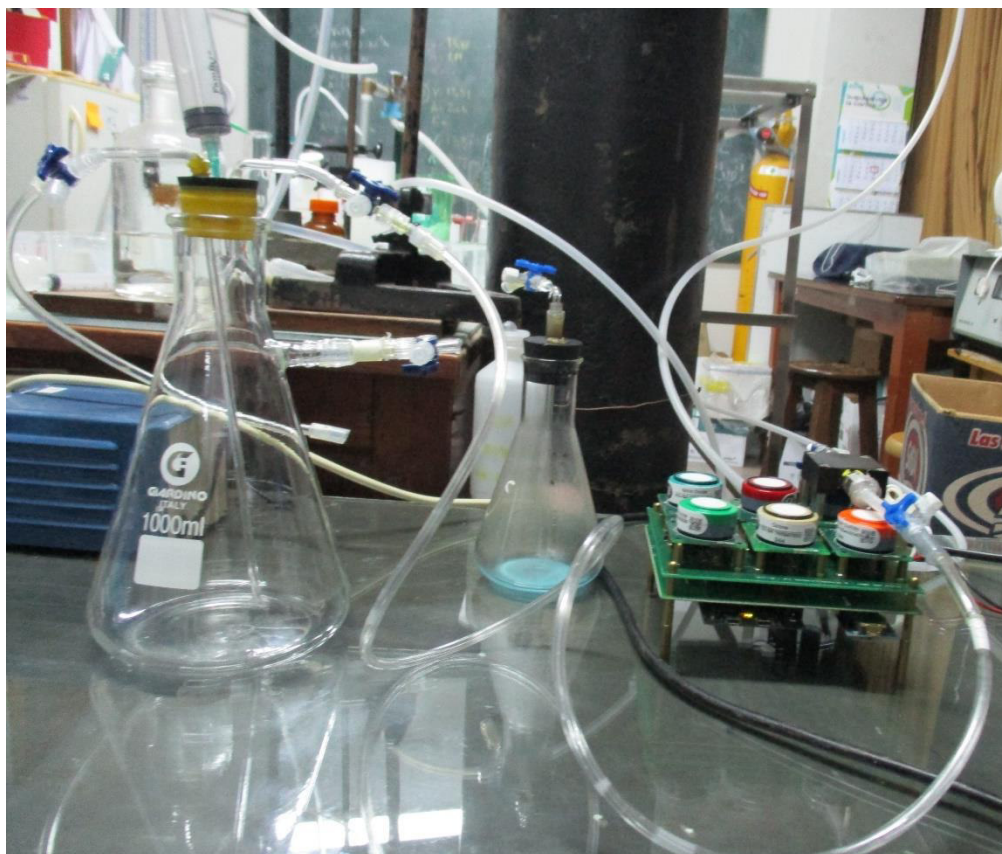


Figura 89: Sistema acoplado de seis sensores con la cámara de dilución



Figura 90: Sistema de inyección

El sistema de síntesis se realizó mediante el método de jeringas (método de B.Mattson), para luego poder hacer la dilución en matraces de Erlenmeyer de 1L de capacidad, que se conectaron al gas de arrastre para que pueda circular por el sistema de registro del sensor de gas contaminante.

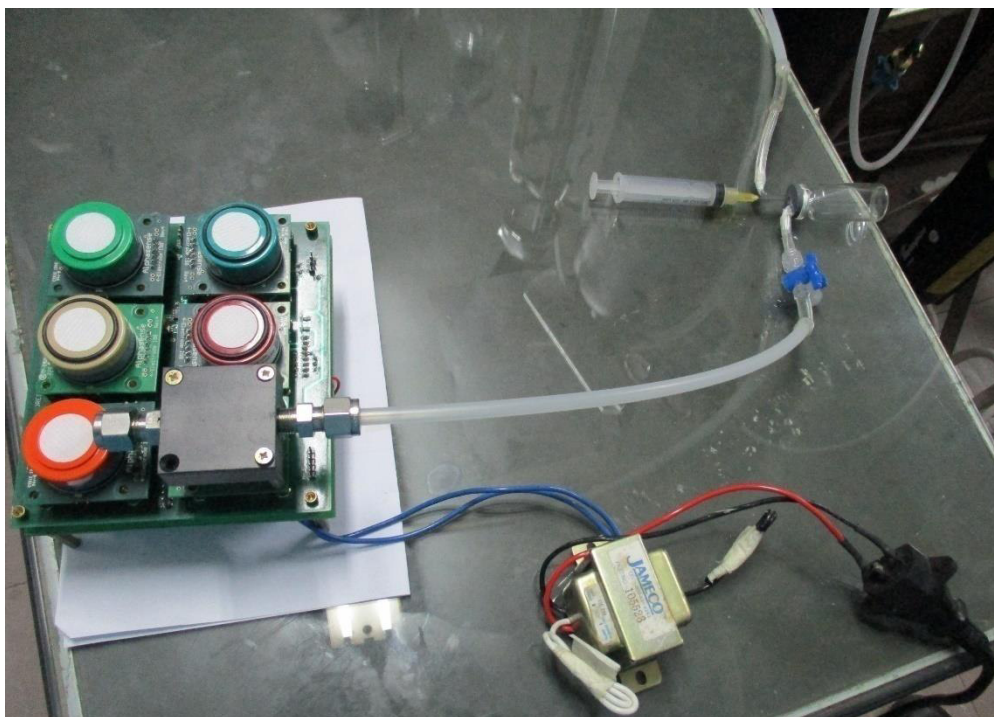


Figura 91: Sistema de alimentación eléctrica y mezclado de gases

Otra variante presentada fue utilizar una pequeña cámara de mezclado con capacidad de 3mL, la cual nos permitió inyectar pequeñas cantidades del gas contaminante y rápidamente pasar por el sistema de respuesta. De esta manera se pudieron obtener picos muy finos en las gráficas de respuesta, y se verificó de manera rápida si la concentración que se inyectó es la que se preparó.

CAPÍTULO 11

MEDICIÓN DE H₂S Y MATERIAL PARTICULADO

11.1. OBJETIVOS

- Describir el sistema de inyección del sistema de H₂S.
- Medición del sensor de H₂S
- Descripción del sistema de seis sensores

11.2. SISTEMA DE INYECCIÓN DE H₂S

El sistema que se empleó en el caso del H₂S, para poder obtener una medida de una concentración constante, se utilizó una bomba peristáltica que permitió circular el gas contaminante desde la cámara de reacción hacia la placa ADC que contiene el sensor Alphasense de H₂S. A una velocidad de 1,5mL/s se hizo circular el gas contaminante, el cabezal de la bomba peristáltica funciona con un sistema de alimentación de 5 V.



Figura 92: Cabezal de bomba peristáltica

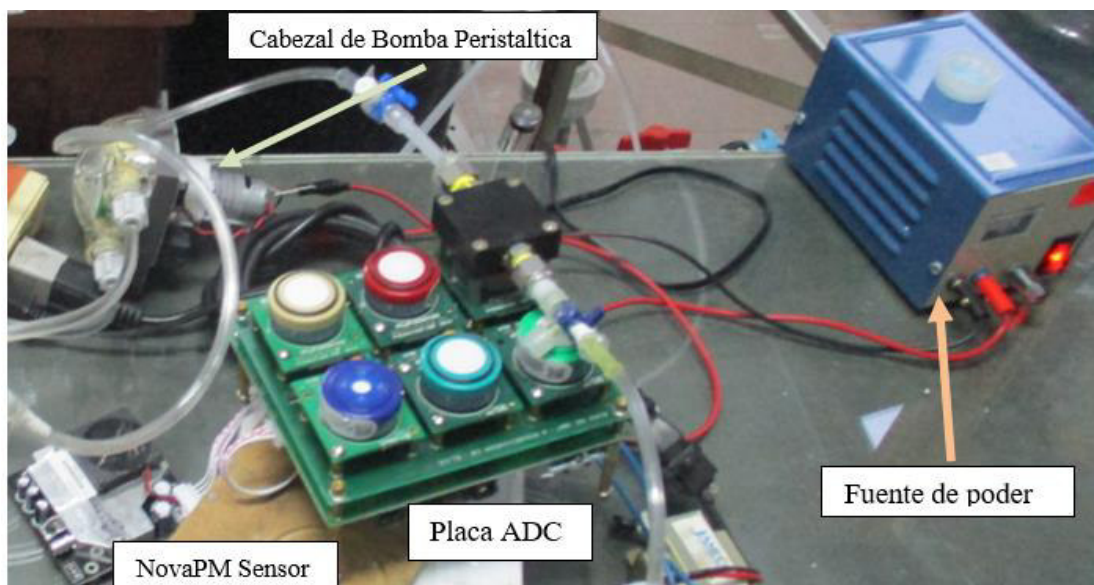


Figura 93: Sistema de seis sensores acoplado con el sensor Nova PM sensor

11.3. MEDICIÓN DE H₂S

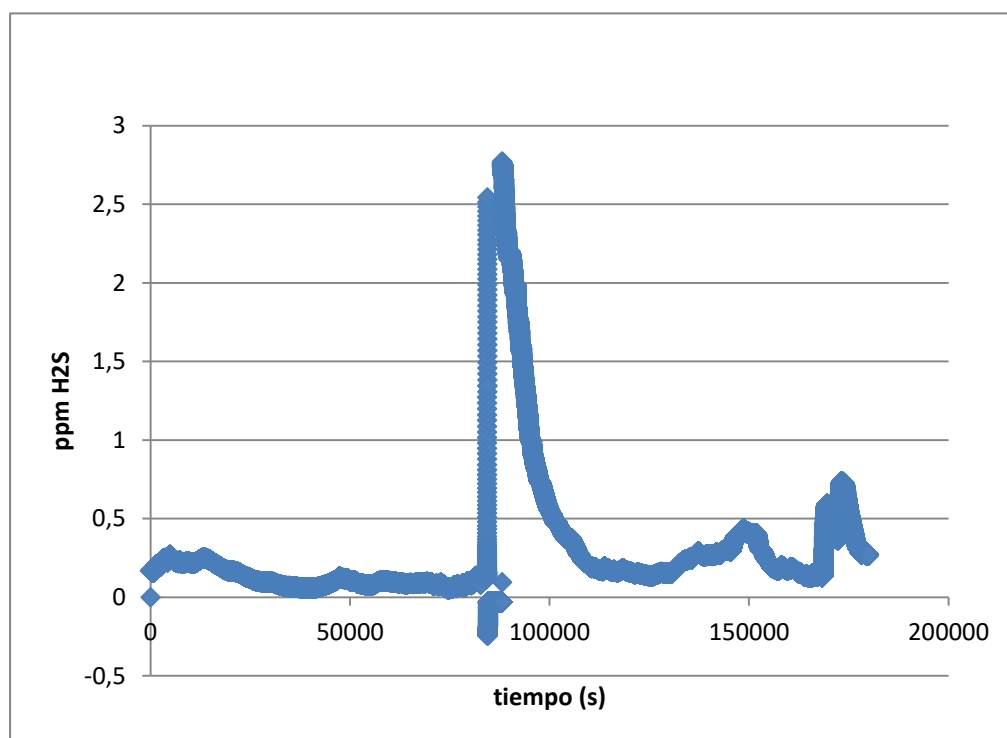


Figura 94: Medición de 3ppm de H₂S

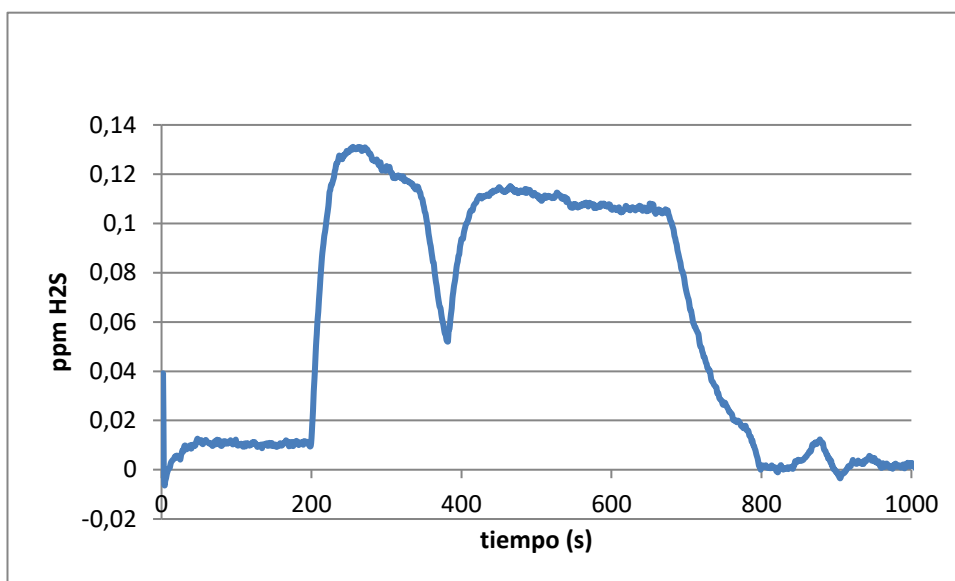


Figura 95: Medición a concentración constante de 0,15ppm de H₂S

Las mediciones de H₂S se realizaron de diferentes maneras; primero se realizó ensayos durante dos días, en el transcurso de este periodo se inyectó durante unos minutos para poder registrarlo y verificar que no se trata de ruido; la segunda medida se realizó para poder comprobar si a una concentración constante puede mantenerse invariable. Se utilizaron envases graduados de 1L, controlando el flujo con el cabezal de la bomba peristáltica.

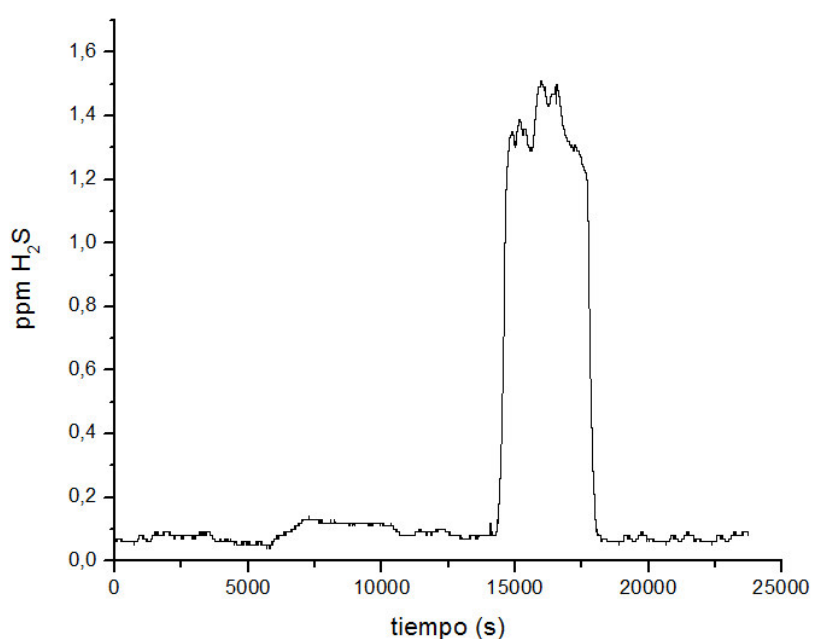


Figura 96: Medición de concentración constante de 1,5 ppm de H₂S

11.4. MEDICIÓN MATERIAL PARTICULADO

La medición del material particulado de 2,5 y 10 PM se realizó durante periodos de tres días. El sensor Nova PM SDS011 se conectó con la placa ADC, alimentada con un transformador de 6 V.

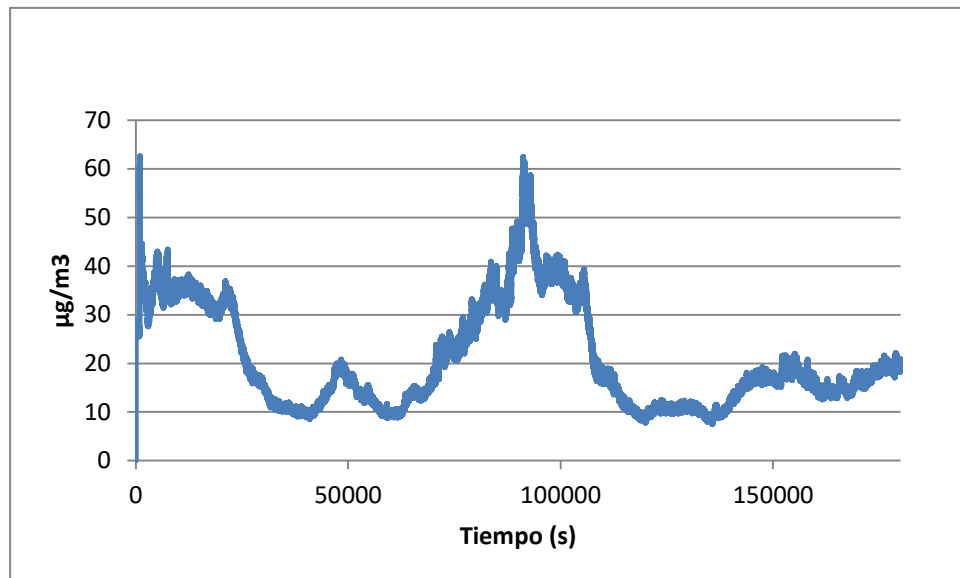


Figura 97: Medición de material particulado de 2,5 PM (20/04/2016-22/04/2016)

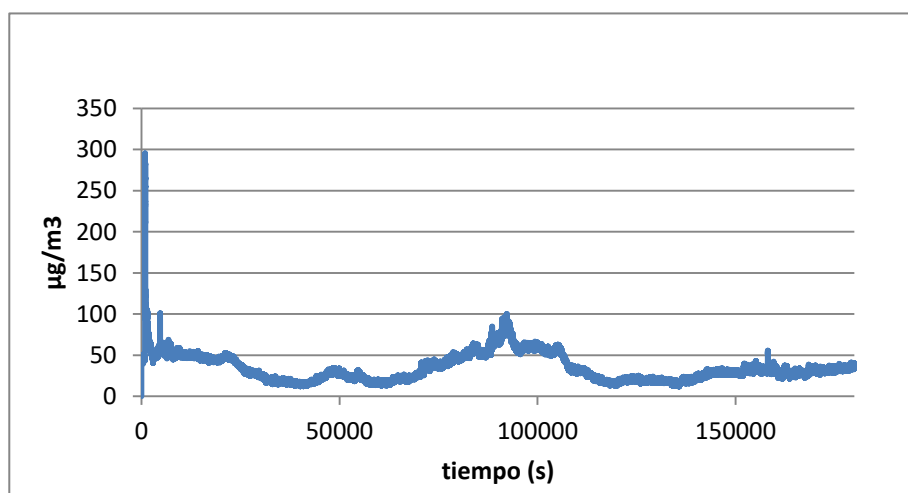


Figura 98: Medición de material particulado 10 PM (20/04/2016-22/04/2016)

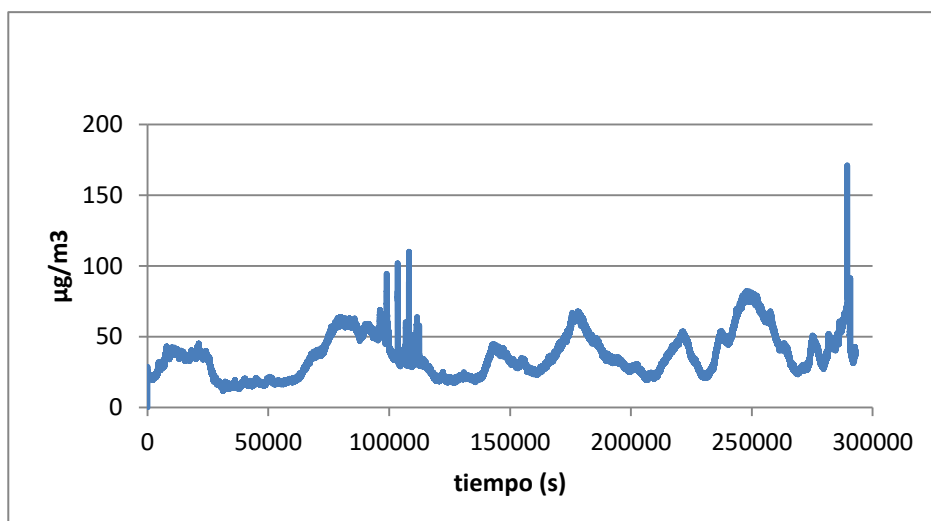


Figura 99: Medición de material particulado de 2,5 PM (25/06/2016-27/06/2016)

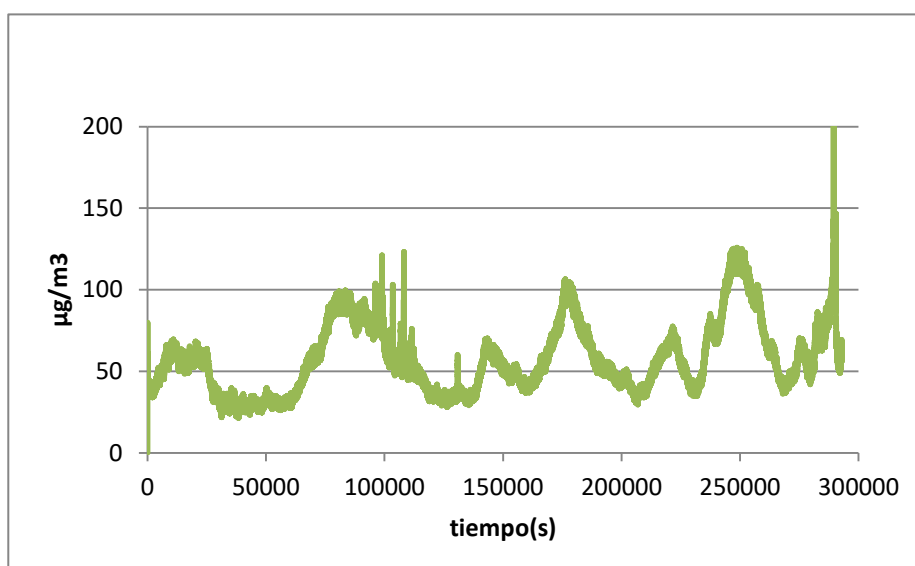


Figura 100: Medición de material particulado 10 PM (16/06/2016-18/06/2016)

11.5.DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la medición de H_2S se obtuvo a una concentración constante durante 10 minutos de 3, 1.5 y 0.15 ppm. Esto se realizó para poder hacer una calibración de manera indirecta ya que si se mantiene constante a una concentración conocida se puede estimar su desviación estándar y hacer una recalibración del sensor estudiado. Durante las medidas el ruido fue bajo y el medio ambiente no interfiere en la medición del gas contaminante.

El sistema acoplado de los seis sensores con el sensor de material particulado nos brindó una manera aproximada de una estación de monitoreo de calidad ambiental, que posee su propio sistema de alimentación y de almacenamiento de datos.

Los resultados para el material particulado de 2,5PM fueron en promedio 23,5-36,8 en promedio, incrementándose prolongadamente debido a la acumulación en el interior en el sensor.

Los resultados para el material particulado de 10 PM fueron en promedio 41,25-68,5 en promedio, incrementándose prolongadamente debido a la acumulación en el interior en el sensor.

Utilizando el sistema de grabación de los datos dentro de una memoria USB se mejora el ruido y también en la velocidad de guardar información, el contador de tiempo no incluye una interferencia y los datos que se generan son promediados con un algoritmo de programación.

CONCLUSIONES

Se logró desarrollar una técnica de calibración y optimización de los sensores voltamperométricos Alphasense tipo B4, como etapa inicial en el desarrollo de una posterior puesta en marcha de un sistema de medición de gases contaminantes, que servirán de base para elaborar un dispositivo multigas que a tiempo real que realizará lecturas con un monitoreo GPS o de red inalámbrica in situ.

La elaboración del estado del arte de la cámara estática de control de gases desarrollado brindó buenos resultados controlando los parámetros de potencial aplicado, potencial de respuesta y corriente en el circuito.

El desarrollo del método de medición permitió comprobar la especificidad de cada uno de los sensores de gases contaminantes, se usaron los de más fácil control (NO_2 , SO_2 y H_2S) y que son más estables dentro de un medio ambiente oxidante. No se presentaron interferencias o contaminación cruzada con los otros sensores Alphasense.

El sistema acoplado de seis sensores con el sensor de material particulado, permitió establecer un prototipo de una estación a tiempo real que se ha desarrollado en conjunto con el IPEN.

Se comprobó la robustez de los sensores electroquímicos, debido al poco deterioro y el sistema de auto calibración que posee, a diferentes condiciones climáticas y con la variabilidad del tiempo atmosférico, los factores ambientales como presión y humedad no repercutieron en las medidas de gases contaminantes.

La combinación de técnicas electro-analíticas aplicadas al monitoreo de la calidad del aire, dentro de la legislación existente en el país permite difundir la aplicación de este tipo de sensores, de bajo costo, de fácil mantenimiento y resistencia a factores medioambientales. El atribuir nuevas perspectivas como la de la aplicación de un método más eficiente conduce a fortalecer el desarrollo de instrumentos científicos en el cuidado de la salud y el mejoramiento de la relación hombre-naturaleza.

El sensor de material particulado Nova PM sensor muestra un incremento en la acumulación de partículas en su superficie, debiendo cambiar periódicamente hasta que llegue a su punto de saturación.

El mejor método de síntesis de gases contaminantes fue el método de jeringas, desarrollado por B. Mattson y haciendo diluciones sucesivas.

BIBLIOGRAFIA

1. G. Gualtieri, M. Tartaglia, Predicting urban traffic air pollution: A gis framework, *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, Volume 3, Issue 5, September 1998, Pages 329-336, ISSN 1361-9209.
2. Antonio Lozano, José Usero, Eva Vanderlinden, Juan Raez, Juan Contreras, Benito Navarrete, Air quality monitoring network design to control nitrogen dioxide and ozone, applied in Malaga, Spain, *Microchemical Journal*, Volume 93, Issue 2, November 2009, Pages 164-172, ISSN 0026-265X.
3. Tolga Elbir, A GIS based decision support system for estimation, visualization and analysis of air pollution for large Turkish cities, *Atmospheric Environment*, Volume 38, Issue 27, September 2004, Pages 4509-4517, ISSN 1352-2310.
4. Steen Solvang Jensen, RuwimBerkowicz, Henning Sten Hansen, Ole Hertel, A Danish decision-support GIS tool for management of urban air quality and human exposures, *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, Volume 6, Issue 4, July 2001, Pages 229-241, ISSN 1361-9209.
5. Croxford, et al., 1995. Spatial distribution of urban pollution: civilizan urban traffic. In: *Proceedings of the Fifth Symposium on Highway and Urban Pollution*, Copenhagen, Denmark.
6. Paul D. Sampson, Adam A. Szpiro, Lianne Sheppard, Johan Lindström, Joel D. Kaufman, Pragmatic estimation of a spatio-temporal air quality model with irregular monitoring data, *Atmospheric Environment*, Volume 45, Issue 36, November 2011, Pages 6593-6606, ISSN 1352-2310.
7. Jean-Michel, K., Hag-Yeol, Modeling Air Quality in Urban Areas: A Cell-Based Statistical Approach, *Geographical Analysis Volumen 33*, Pages 156-180, 2001, ISSN 1538-4632.
8. Crabbe, A. Barber, R. Bayford, R. Hamilton, D. Jarrett, N. Machin, The use of a European telemedicine system to examine the effects of pollutants and allergens on asthmatic respiratory health, *Science of The Total Environment*, Volumes 334–335, 1 December 2004, Pages 417-426, ISSN 0048-9697.

9. O. Pummakarnchana and N. Tripathi and J. Dutta, Air pollution monitoring and GIS modeling: a new use of nanotechnology based solid state gas sensors, *Science and Technology of Advanced Materials*, Volume 6, 3-4, 251, 2005.
10. M. Richards, M. Ghanem, M. Osmond, Y. Guo, J. Hassard, Grid-based analysis of air pollution data, *Ecological Modelling*, Volume 194, Issues 1–3, 25 March 2006, Pages 274-286, ISSN 0304-3800, 10.1016/j.ecolmodel.2005.10.042.
11. USEPA. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems. Volume II:Part 1 Ambient Air Quality monitoring Program Quality System Development. Office of Air Quality Planning and Standards Research Triangle Park. IBSN EPA-454/R-98-004.USA, 1998.
12. Carotta, M.C., Martinelli, G., Crema, L., Malagù, C., Merli, M., Ghiotti, G., Traversa, E., 2001. Nanostructured thick-film gas sensors for atmospheric pollutant monitoring: quantitative analysis on field tests. *Sens. Actuators B* 76, 336-343.
13. Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2001. *Electrochemical Method: Fundamentals and Application*, second ed. John Wiley & Sons, New York.
14. De Vito, S., Piga, M., Martinotto, L., Di Francia, G., 2009. CO, NO₂ and NO_x urban pollution monitoring with on-field calibrated electronic nose by automatic Bayesian regularization. *Sens. Actuators B* 143, 182-191.
15. Kamionka, M., Breuil, P., Pijolat, C., 2006. Calibration of a multivariate gas-sensing device for atmospheric pollution measurement. *Sens. Actuators B* 118, 323-327.
16. World Health Organisation, 2006. Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide. In: *Global Update 2005. Summary of Risk Assessment*. WHO/SDE/PHE/OEH/06.02.
17. Lee, J.D., Lewis, A.C., Monks, P.S., Jacob, M., Hamilton, J.F., Hopkins, J.R., Watson, N.M., Saxton, J.E., Ennis, C., Carpenter, L.J., Carslaw, N., Fleming, Z., Bandy, B.J., Oram, D.E., Penkett, S.A., Slemr, J., Norton, E., Rickard, A.R., Whalley, L.K., Heard, D.E., WJ, Gravestock, T., Smith, S.C., Stanton, J., Pilling, M.J., Jenkin, M.E., Dec 2006. Ozone photochemistry and elevated isoprene during the UK heatwave of august 2003. *Atmos. Environ.* 40, 7598e7613.
18. Manual Reference Method: 40 CFR Part 50, Appendix B Reference Method for the Determination of Suspended Particulate Matter in the Atmosphere (High-

- Volume Method) Federal Register: Vol. 47, page 54912, 12/06/82 and Vol. 48, page 17355, 04/22/1983.
19. M.I. Mead, O.A.M. Popoola, G.B. Stewart, P. Landshoff, M. Calleja, M. Hayes, J.J. Baldovi, M.W. McLeod, T.F. Hodgson, J. Dicks, A. Lewis, J. Cohen, R. Baron, J.R. Saffell, R.L. Jones, The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks, *Atmospheric Environment*, Volume 70, May 2013, Pages 186-203, ISSN 1352-2310.
 20. World Health Organisation, 2000. Air Quality Guidelines for Europe, second ed. WHO Regional Publications No. 91, ISBN 92 890 1358 3.
 21. World Health Organisation, 2006. Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide. In: Global Update 2005. Summary of Risk Assessment. WHO/SDE/PHE/OEH/06.02.
 22. Javier Pérez-Ramírez, Sònia Abelló, Thermal decomposition of hydrotalcite-like compounds studied by a novel tapered element oscillating microbalance (TEOM): Comparison with TGA and DTA, *Thermochimica Acta*, Volume 444, Issue 1, 1 May 2006, Pages 75-82, ISSN 0040-6031.
 23. American Society for Testing and Materials, ASTM D56-02 Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Tester, West Conshohocken, Pennsylvania, 2002.
 24. American Society for Testing and Materials, ASTM D3278-96e1 Standard Test Methods for Flash Point of Liquids by Small Scale Closed-Cup Apparatus, West Conshohocken, Pennsylvania, 1996.
 25. American Society for Testing and Materials, ASTM D3828-02 Standard Test Methods for Flash Point by Small Scale Closed Tester, West Conshohocken, Pennsylvania, 2002.
 26. American Society for Testing and Materials, ASTM D3934-90 Standard Test Method for Flash/No Flash Test-Equilibrium Method by a Closed-Cup Apparatus, West Conshohocken, Pennsylvania, 2001.
 27. American Society for Testing and Materials, ASTM D3941-90 Standard Test Method for Flash Point by the Equilibrium Method With a Closed-Cup Apparatus, West Conshohocken, Pennsylvania, 2001.
 28. American Society for Testing and Materials, ASTM E502-84 Standard Test Method for Selection and Use of ASTM Standards for the Determination of Flash

- Point of Chemicals by Closed Cup Methods, West Conshohocken, Pennsylvania, 2000.
29. Milstein, Randall L. (2008). "Bomb damage assessment". In Ayn Embar-seddon, Allan D. Pass (eds.). *Forensic Science*. Salem Press. p. 166. ISBN 978-1-58765-423-7.
 30. Peter Connolly (1 November 1998). *The Hutchinson Dictionary of Ancient and Medieval Warfare*. Taylor & Francis. p. 356. ISBN 978-1-57958-116-9.
 31. Henry George Liddell, Robert Scott, *A Greek-English Lexicon*, on Perseus Joseph Needham (1986). *Military Technology: The Gunpowder Epic*. Cambridge University Press. pp. 189–190. ISBN 978-0-521-30358-3.
 32. J.J. Ho, Novel nitrogen monoxides (NO) gas sensors integrated with tungstentrioxide (WO₃)/pin structure for room temperature operation, *Solid State Electron*. 47 (2003) 827–830.
 33. V. Coillard, H. Debeda, C. Lucat, F. Menil, Nitrogen monoxide detection with a planar spinel coated amperometric sensor, *Sens. Actuators B* 78 (2001) 113–118.
 34. Lahmann. E. Determination and Evaluation of Ambient Air Quality. *Manual of Ambient Air Quality Control in Germany*. The Federal Minister for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety; 1992.
 35. 40 CFR (Code of Federal Regulations), Parts 50 and 58. Washington, D.C.: Protection of the Environment. National Archives and Records Administration; 1994.
 36. Van delMeulen. A. Sampler Methodologies in air quality monitoring: Availability, Applications and QA/QC Implications. UNEP-HEM GEMS/AIR, Workshop 14-15 September; 1992.
 37. Organización Panamericana de la Salud. *Diseño de Programas de Vigilancia del Aire para Zonas Urbanas e Industriales*. Washington, D.C.: OPS; Publicación Científica núm. 371; 1978.
 38. Directorate General XI. Environment, Nuclear Safety and Civil Protection. Directorate D.- Environment, quality and natural resources. XI.D.3- Air quality, urban environment, noise, transport, energy. Brussels: European Communities Commission; 1997.

39. Palmes E.D., Gunnison A.F., DiMaggio J. and Tomczyk C. (1976) Personal Sampler for Nitrogen Dioxide. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 37: 570-577.
40. Harvard School of Public Health. Protocols for Ozone Measurement Using the Ogawa Passive Sampler. Boston, MA.: Exposure Assessment and Engineering, Department of Environmental Health; 1992.
41. Koutrakis, Wolfson, Bunyaviroch, Froehlich, Hirano y Mulik. Measurement of Ambient Ozone Using a Nitrite-Coated Filter. Boston, MA.: Department of Environmental Health, Analytical Chemistry; 1993.
42. Yanagisawa Y. and Nishimura H. A Badge Type Personal Sampler for Measurement of Personal Exposure to NO₂ and NO in Ambient Air. Department of Chemical Engineering, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan. *Environment International*, U.S.A., Vol. 8, 1982.
43. Lee K., Yanagisawa Y., Spengler J.D., Özkaynak H. and Billick I.H. Sampling Rate Evaluation of NO₂ Badge: (I) In Indoor Environments. *Indoor Air* 1993, Vol.3, Denmark.
44. Berglund M., Vahter M. and Bylin G. Measurement of Personal Exposure to NO₂ in Sweden - Evaluation of a Passive Sampler. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 1992; Vol.2, No.3.
45. Scheeren B.A., Santis F. de, Allegrini I. and Heeres P. Monitoring SO₂ with Passive Samplers: A Laboratory Evaluation of Na₂CO₃ and Triethanolamine as Absorbing Media. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, Vol. 56, U.S.A.1994.
46. Moriske H.J., Schöndube M., Ebert G., Menk G., Seifert B., Abraham H.J. Measurements of NO₂ Concentrations in the Air Using Passive Palmes Samplers. Part.2. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft (Air Quality Control)*, Vol.56, Berlin, Germany; 1996.
47. Ness Shirley A. Air Monitoring for Toxic Exposures. Van Nostrand Reinhold. New York, U.S.A., 1991.
48. Lodge J.P., Intersociety Committee. Methods of Air Sampling and Analysis. 3rd. edition. USA: Lewis Publishers, Inc.; 1989.
49. Strauss W. Air Pollution Control. Part III Measuring and Monitoring Air Pollutants. USA: John Wiley and Sons; 1978.
50. VDI # 2449. Determination of Performance Characteristics for the Measurement of Gaseous Pollutants. (Immission), Germany February 1995.

51. Hering S.V. Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants. 7th. Edition. USA: American Conference of Governmental Industrial Hygienists; 1989.
52. ISO 7708. Air Quality - Particle size fraction definitions for healthrelated sampling. Geneve, Switzerland, 1995.
53. Chow J.C. Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles. Journal of the Air and Waste Management Association 1995; Vol 45.
54. CEN. Air Quality - Field test procedures to demonstrate equivalence of sampling methods for the thoracic fraction of suspended particulate matter (PST) with a reference sampling method for the thoracic fraction of PST. Bruselas, 1995.
55. Rivera Nava F. Curso: "Introducción al Diseño y Operación de Redes de Monitoreo Atmosférico". XXV Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. DDF (Departamento del Distrito Federal), AIDIS (Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental) y SMISAAC (Sociedad Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental). México, D. F., noviembre, 1996.
56. Hollaender W. (1987) WRAC Reference method for SPM measurements (in Germany). VDI Berichte, Duesseldorf (FRG), 608: 343-352.
57. CEN. Air Quality. Ambient Air. Suspended particulate matter below 10 μm . Executive summary of field experiments to validate the CEN reference equivalence procedure for thoracic particle sampling. Members of CEN/TC 264/WorkingGroup 6. Düsseldorf, Germany. August, 1995.
58. Laskus L., Bake D., König R., Van der Meulen A. and Van Elzakker B.G. Measurements of particle size distribution and dust concentration. Staub - Reinhaltung der Luft. Vol. 49, Germany, 1989.
59. Folleto: Sierra Andersen; A Division of Andersen Samplers, Inc. PM - 10 Size Selective Hi Volume Air Samplers. U.S.A, 1999.
60. Folleto: Graseby Andersen. PM-10 Dichotomous Sampler. U.S.A, 2004.
61. Folleto: Andersen Instruments, Inc. The 290 Marple Personal Cascade Impactor. U.S.A, 2007.
62. Folleto: Rupprecht and Patashnick Co., Inc. PartisolModel 2000. Air Sampler, U.S.A, 2004.
63. UBA. Workshop on PM 2.5 sampling methods. Federal Environmental Agency. Institute for Water, Soil and Air Hygiene. Berlin, Germany, 15 - 16 April, 1997.

64. Ortiz Childers L. and Hines Avis. Acceptance Testing for Filters. (Glass-Fiber, Quartz-Fiber and Teflon). US EPA, ResearchTriangle Park, NC 27711 USA, 2012.
65. Operating Manual Dräger Model 190 Data Logger, Co. National Draeger Inc.
66. Bravo H. La contaminación del Aire en México. México: Fundación Universo Veintiuno; 1987.
67. Fernández-Bremauntz A. Rapid Exposure Assessment Studies. The World Bank. Robert Mcnamara Fellowships Program. June 1994.
68. Zayas J.G., Rodriguez A., López Dreyfus I. Respiratory Health Status of Women and Children in El Salvador. [Presentado en el seminario Internacional de Monitoreo Atmosférico, Ciudad de México 1997].
69. Treitman R.D., Ryan P.B., Harlos D.P., Soczek M.L., Yanagisawa Y., Spengler J.D. and Billick I.H. Sampling and Analysis of Nitrogen Dioxide and Respirable Particles in the Indoor Environment. Standard Technical Publication 1052. ASTM (American Society for Testing and Materials). U.S.A., 1990.
70. Raygoza M. I. Técnicas de Medición de Composición. México: Depto. de Ciencias Básicas, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana, 1995.
71. Falcón Briseño Y. Métodos de Laboratorio para la Determinación de Contaminantes Atmosféricos. México: Depto. de Energía, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana; 1995.
72. Sweeney, B.P. y Stacey, B. (1991). Intercomparison and Intercalibration Techniques employed for the UK National Air Monitoring Networks. Warren Spring Laboratory, LR 812 (AP). 26 pp.
73. EPA 600/4-80-030. Validation of Air Monitoring Data. Disponible como documento número PB 81112534, del NationalTechnicalInformationService, 5285 Port Royal Road, Springfield, Virginia 22161, 1994.
74. Tomany James. Air Pollution: the Emissions, the Regulations, and the Controls. New, York: American Elsevier, EnvironmentalScience Series; 1975.
75. Memoria I. Reunión Nacional sobre problemas de Contaminación Ambiental. Tomo 1. México, enero 1973.
76. Situación Actual de la Contaminación Atmosférica en el Área Metropolitana de la Ciudad de México. México: Subsecretaría del Mejoramiento del Ambiente; Secretaría de Salubridad y Asistencia; octubre de 1978.

77. López Acuña, González de León y Moreno Sánchez. La Salud Ambiental en México. Colección Medio Ambiente Tomo 4. México: Fundación Universo Veintiuno A.C; 1987.
78. Administración Ecológica. Revista de Administración Pública 87. México: Instituto Nacional de Administración Pública, A.C; 1994.
79. Levy Paula. Where Does It Hurt ? Answers to questions about Smog and Health. California: South Coast Air Quality Management District; 1989.
80. WHO. Update and Revision of the Air Quality Guidelines for Europe, Denmark, 1995.
81. Federal Register. Proposed Rules. EPA. Vol. 61, No. 241. December 13, 1996.
82. EM Feature. PM and Ozone Standards: Junk Science or Public Health Breakthrough ?Open Forum, March 1997.
83. CETESB. Relatorio do qualidade do ar no Estado de Sao Paulo. Sao Paulo, Brasil, 1994.
84. Programa de descontaminación de la Región Metropolitana. Santiago, Chile: Secretaría Técnica de la Región Metropolitana, 1996.
85. Ott W. Development of Criteria for Siting of Air Monitoring Stations. J. Air Pollut. Control Assoc. 27:543. USA, 1977.
86. Cortez-Lugo M., Romieu I., Palazuelos-Rendón E., Hernández-Avila M. Estudio de Validación y Reproducibilidad de Monitores Pasivos a Ozono. Salud Pública de México, Vol. 37, No. 3. Mayo - Junio, 1995.
87. Mücke H.G., Turowski E. Survey of National, Regional and Local Air Monitoring Networks of the WHO European Region. WHO collaborating centre for air quality management and air pollution control at the Institute for Water, Soil and Air Hygiene - Federal Environmental Agency. Report 8. Berlin, Germany, 1995.
88. American Thoracic Society (ATS). Health effects of air pollution. New York: American Association; 1978.